

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-087505

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2003-  
400719

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.11.2003

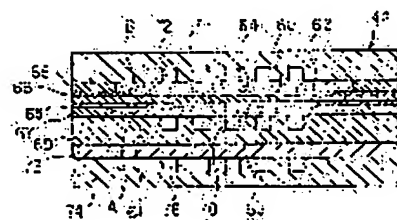
(72)Inventor : MUKU YOSHIHARU  
MUNEUCHI ATSUO  
SHIMOTORI SOICHIRO

## (54) SOLID POLYMER FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a compact solid polymer fuel cell capable of largely being improved in its service life.

**SOLUTION:** This solid polymer fuel cell has a unit cell that comprises a polymer electrolytic film; a fuel pole and an oxidant pole placed to hold the polymer electrolytic film; a fuel pole side current collector having a fuel supply channel for supplying fuel gas to the fuel pole; and an oxidizing pole side current collector having an oxidant supply channel for supplying oxidant gas to the oxidant pole. Reinforcing sheets are held between the fuel pole and a polymer electrolytic film, and between the oxidant pole and the polymer electrolytic film. Edges of areas of the fuel electrode pole and oxidant pole contacting to the polymer electrolytic film sandwich the electrolytic film but do not overlap with each other.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2003

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted]

(11) 特許出願公開番号

**特開2004-87505**

(P2004-87505A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

HO 1 M 8/02

HO 1 M 8/10

F I

HO 1 M 8/02

HO 1 M 8/10

E

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出題番号 特題2003-400719 (P2003-400719)

(22) 出題日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(62) 分割の表示      特願平8-326733の分割

原出願日 平成8年12月6日 (1996. 12. 6)

(71) 出題人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦

(74) 代理人 100091351

井理士 河野 哲

(74) 代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74) 代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74) 代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74) 代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

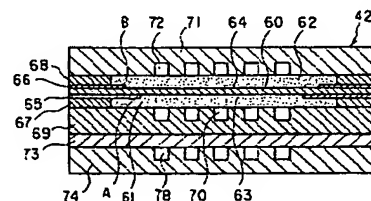
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 寿命を大幅に向上させることにある。

【解決手段】高分子電解質膜と、この高分子電解質膜を挟持するように配置された燃料極および酸化剤極と、前記燃料極に燃料ガスを供給する燃料供給溝を備えた燃料極側集電体と、前記酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤供給溝を備えた酸化剤極側集電体とからなる単位セルを備えた固体高分子型燃料電池において、前記燃料極と前記高分子電解質膜の間及び前記酸化剤極と前記高分子電解質膜の間に補強シートが装着され、前記燃料極および酸化剤極が前記高分子電解質膜に接触する領域のエッジ部分が上記高分子電解質膜を挟んで重合しない形状に形成される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高分子電解質膜と、この高分子電解質膜を挟持するように配置された燃料極および酸化剤極と、前記燃料極に燃料ガスを供給する燃料供給溝を備えた燃料極側集電体と、前記酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤供給溝を備えた酸化剤側集電体とからなる単位セルを備えた固体高分子型燃料電池において、

前記燃料極と前記高分子電解質膜の間及び前記酸化剤極と前記高分子電解質膜の間に補強シートが装着され、前記燃料極および酸化剤極が前記高分子電解質膜に接触する領域のエッジ部分が上記高分子電解質膜を挟んで重

10

## 【請求項 2】

前記燃料極および前記酸化剤極の前記高分子電解質膜に接触する領域に凸部がそれぞれ形成されており、これら凸部を取り囲むように前記凸部の高さとほぼ同じ厚みに形成された補強シートが装着されていることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

20

## 【請求項 3】

前記燃料極および前記酸化剤極は、前記高分子電解質膜に接触する面積が異なっていることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

## 【請求項 4】

前記補強シートの形状が額縁状であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水素イオン伝導性を有する高分子膜あるいは水素イオン伝導性を有する無機または有機材料粉末と結着剤としての高分子材料との複合材を電解質として用いる固体高分子型燃料電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、高効率のエネルギー変換装置として、燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、用いる電解質の種類により、たとえばアルカリ型、固体高分子型、リン酸型などの低温作動燃料電池と、熔融炭酸塩型、固体酸化物型などの高温作動燃料電池とに大別される。

## 【0003】

これらのうち、電解質としてイオン伝導性を有する高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池（PEFC）は、コンパクトな構造で高出力密度が得られ、しかも簡易なシステムで運転が可能なることから、宇宙用、離島用、定地用、車両用などの電源として注目されている。

## 【0004】

高分子電解質膜としては、スルホン酸基を持つポリス

## 【0007】

なお、図 17 中、20、21 は、高分子電解質膜 10、燃料極 11 および酸化剤極 12 からなる膜電極複合体の周囲を取り囲んで燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏洩を防止するとともに燃料極側集電体 13 と酸化剤極側集電体 14 との間の絶縁を確保する額縁状スペーサを示している。また、冷却板 17 を介在させない場合には燃料極側集電体 13 と酸化剤極側集電体 14 とが一体化されている場合もある。

## 【0008】

高分子電解質膜 10、燃料極 11 および酸化剤極 12 は、シート状に形成されており、内部抵抗低減のためにその厚みは 1mm 以下に形成されている。また、高分子電解質膜 10、燃料極 11 および酸化剤極 12 は、生産性を考慮して正方形に形成されている場合が多い。そして、その面積は発電に必要な電流値および単位面積当たりの電流値すなわち電流密度によって決まり、概ね 100cm<sup>2</sup> 以上、すなわち一辺が 10cm 以上に設定されているものが多い。

## 【0009】

燃料極側集電体 13 および酸化剤極側集電体 14 は、図 18 に燃料極側集電体 13 を代表して示すように、高

3

分子電解質膜 10 や各極 11, 12 の形状に合せて正方形に形成されているものが多い。そして、中央部に各極 11, 12 の形状に合せて正方形の領域を設定し、この正方形の領域に燃料ガス供給溝 15 (酸化剤ガス供給溝 16) を複数平行に設けている。冷却板 17 についても同様で、中央部に各極 11, 12 の形状に合せて正方形の領域を設定し、この正方形の領域に冷却水案内溝 18 を複数平行に設けている。

## 【0010】

燃料ガス供給溝 15 の両端部は、それぞれ燃料ガス供給溝 15 とほぼ同じ深さに形成された連絡通路 22, 23 を介して積層要素の周縁部に積層方向に設けられた燃料ガス供給マニホールド 24 および燃料ガス排出マニホールド 25 に通じている。同様に、酸化剤ガス供給溝 16 の両端部は酸化剤ガス供給マニホールド 26 および酸化剤ガス排出マニホールド 27 に通じており、冷却水案内溝 18 の両端部は冷却水供給マニホールド 28 および冷却水排出マニホールド 29 に通じている。一方、加湿水透過板 19 は、金属粉末または親水性のカーボン粉末を焼結して得た導電性の多孔質薄板で形成されている。

## 【0011】

このように構成された単位セル 1 の起電力は 1V 以下と小さいため、複数の単位セルを積層し、直列に接続して必要な起電力を得るようにしている。

## 【0012】

しかしながら、上記のように構成された従来の固体高分子型燃料電池にあつては次のような問題があつた。

## 【0013】

すなわち、燃料極 11 に水素を含む燃料ガスを供給するとともに酸化剤極 12 に酸素を含む酸化剤ガスを供給しながら電池反応を行なわせると、この電池反応の副産物として酸化剤極 12 側に水が発生する。この水は生成水と呼ばれている。この生成水が多量に存在していると、酸化剤ガスの供給の妨げになる。したがって、生成水を速やかに外部に排除する必要がある。生成水は酸化剤ガス供給溝 16 に移行し易い。このため、一般には、酸化剤ガスを過剰に供給し、未反応の酸化剤ガスによって排出する方法が採られている。この方法では、過剰な酸化剤ガスの流量とともに酸化剤ガスの流速が重要なパラメータとなる。すなわち、流速が早いほど生成水を多く排出できる。

## 【0014】

しかし、従来の固体高分子型燃料電池では、正方形に形成された酸化剤極側集電体 14 の中央部に正方形の領域を設定し、この正方形の領域に酸化剤ガス供給溝 16 を複数平行に設けているので、酸化剤ガスの流速を上げることが困難で、電池の寿命を長くすることが困難であつた。

## 【0015】

なお、酸化剤ガスの流速を上げるには、各酸化剤ガス

4

供給溝 16 の断面積、つまり溝の深さと幅を小さくすることで実現できるが、電極の面積が小さい場合には加工精度の点から実現が困難となる。

## 【0016】

また、従来の固体高分子型燃料電池にあつては、燃料極 11 と酸化剤極 12 とを同一寸法および同一面積に形成している。このため、燃料極 11 の高分子電解質膜 10 に接触する領域のエッジ部と酸化剤極 12 の高分子電解質膜 10 に接触する領域のエッジ部分とが高分子電解質膜 10 を挟んで重なったものとなり、高分子電解質膜 10, 燃料極 11 および酸化剤極 12 からなる膜電極複合体をプレス成形するときにエッジ部分に圧力が集中し、高分子電解質膜 10 の上記エッジ部分に接触している部分が両方から押されて破損する虞があつた。さらに、高分子電解質膜 10 の上記両エッジ部分に挟まれている部分は、発電時ではセルの締め付けにより、常に機械的ストレスが掛かっている状態にあり、長時間運転を行うと高分子電解質膜 10 の上記両エッジ部分に挟まれている部分が劣化し、破損する可能性もあつた。

## 【0017】

また、従来の固体高分子型燃料電池にあつては、金属粉末またはカーボン粉末を焼結して得た加湿水透過板 19 を用いている。このような焼結体では、焼結の条件によって多孔質構造に異なりが生じ易い。また、焼結時に均一な孔径や細孔容量のコントロールが困難である。このため、同じ加湿水透過板 19 においても各部の孔径や細孔容量にばらつきが生じ、さらに加湿水透過板 19 の一枚一枚について孔径や細孔容量にばらつきが生じる。このようなばらつきにより、高分子電解質膜 10 に供給される加湿水が不均一になり、電池性能が不安定になる問題もあつた。

## 【0018】

さらに、セルのコンパクト化のためには薄く、機械的強度のあるものが必要となるが、粉末を焼結する従来の製法では、概略 1mm 程度の厚さが必要となる。また、金属またはカーボンの多孔質体であるため、薄くすると機械的強度がなくなってしまう、結局、従来の加湿水透過板では薄く、機械的強度のあるものを製作できず、コンパクトなセルを実現することはできない。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0019】

上述の如く、従来の固体高分子型燃料電池にあつては、生成水の速やかな排出が困難で、しかも高分子電解質膜に大きな機械的ストレスが加わり易く、そのうえ高分子電解質膜に良好に給水できないなどの理由で、電池としての寿命が短いという問題があつた。

## 【0020】

そこで本発明は、寿命を著しく向上させ得るとともにコンパクトな固体高分子型燃料電池を提供することを目



的としている。

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記目的を達成するために、次のような手段により固体高分子型燃料電池を構成する。

【0022】

請求項1に対応する発明は、高分子電解質膜と、この高分子電解質膜を挟持するように配置された燃料極および酸化剤極と、前記燃料極に燃料ガスを供給する燃料供給溝を備えた燃料極側集電体と、前記酸化剤極に酸化剤ガスを供給する酸化剤供給溝を備えた酸化剤側集電体とからなる単位セルを備えた固体高分子型燃料電池において、前記燃料極と前記高分子電解質膜の間及び前記酸化剤極と前記高分子電解質膜の間に補強シートが装着され、前記燃料極および酸化剤極が前記高分子電解質膜に接触する領域のエッジ部分が上記高分子電解質膜を挟んで重ならない形状に形成されている。

【0023】

請求項2に対応する発明は、請求項1に対応する発明の固体高分子型燃料電池において、前記燃料極および前記酸化剤極の前記高分子電解質膜に接触する領域に凸部がそれぞれ形成されており、これら凸部を取り囲むように前記凸部の高さとはほぼ同じ厚みに形成された補強シートが装着されている。

【0024】

請求項3に対応する発明は、請求項1に対応する発明の固体高分子型燃料電池において、前記燃料極および前記酸化剤極は、前記高分子電解質膜に接触する面積が異なる。

【0025】

請求項4に対応する発明は、請求項1に対応する発明の固体高分子型燃料電池において、前記補強シートの形状が額縁状である。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、寿命を大幅に向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

【0028】

図1には本発明の一実施形態に係る固体高分子型燃料電池、ここには固体高分子型燃料電池41を4個直列に接続して電気自動車用の電源を構成した例の斜視図が示されている。

【0029】

各固体高分子型燃料電池41は、図2に示すように、単位セル42を複数積層し、この積層体の両端部に導電板43a、43b、絶縁板44a、44b、端板45

a、45bをそれぞれ当てがい、この状態で端板45a、45bの4隅位置間を絶縁ロッド46を使って締付けて一体化したものとなっている。

【0030】

このように構成された各固体高分子型燃料電池41は、積層方向と直交する断面が長方形に形成されている。そして、4個の固体高分子型燃料電池41を、その断面における短辺と短辺とを隣接させ、単位セル42が積層される方向に対して直交する方向に並設し、導電板43a、43bに突設されたボスバー47をリード線48で接続して隣接する積層体間を電氣的に直列に接続している。このように固体高分子型燃料電池41を配置することにより、電源を設置するスペースの全高を低くでき、自動車の床下などの高さの低いスペースに設置できるようにしている。

【0031】

各固体高分子型燃料電池41には、従来の電池と同様に、発電に必要な燃料ガス、酸化剤ガス、冷却水を供給および排出するための、燃料ガス供給マニホールド49a、燃料ガス排出マニホールド49b、給水マニホールド50a、排水マニホールド50b、酸化剤ガス供給マニホールド51a、酸化剤ガス排出マニホールド51bが積層方向に形成されている。この例では隣接する固体高分子型燃料電池41の対応するマニホールド同士を直列に接続している。勿論、並列に供給することもできる。

【0032】

図3には単位セル42の分解斜視図が示されている。単位セル42は、公知のものと同様の材質で形成された高分子電解質膜60を備えている。この高分子電解質膜60は厚さがたとえば0.18mm程度のもので、両面には高分子電解質膜より小さい面積でマニホールドの形成されている側に短辺が位置するように長方形（たとえば短辺10cm、長辺20cm、電極面積200cm<sup>2</sup>）に形成された燃料極61と酸化剤極62とが接触配置されている。燃料極61および酸化剤極62は、厚さがたとえば0.4mmのカーボン製多孔質体の表面に白金を含んだカーボン粒子を塗布したもので形成されている。

【0033】

燃料極61には、図6および図7に示すように高分子電解質膜60に接触する長方形の領域（面積）を規定する凸部63が形成されている。同様に、酸化剤極62にも図6および図7に示すように高分子電解質膜60に接触する長方形の領域を規定する凸部64が形成されている。凸部64の面積は凸部63の面積とは異なり、ここでは大に設定されている。すなわち、凸部63のエッジ部Aと凸部64のエッジ部Bとが高分子電解質膜60を挟んで積層方向に重ならない面積関係となっている。具体的には、エッジ部Aよりエッジ部Bが2～5mm外側に位置する面積関係となっている。そして、燃料極61に

形成された凸部 63 を取り囲むように、凸部 63 の高さとはほぼ同じ厚みのフッ素樹脂系シートあるいは高分子電解質膜 60 と同じ材質で凸部 63 の高さとはほぼ同じ厚みのシート形状に形成された額縁状補強シート 65 が装着されている。同様に、酸化剤極 62 に形成された凸部 64 の周囲にも同様のシート形状に形成された額縁状補強シート 65 が装着されている。また、燃料極 61 および酸化剤極 62 の外周部分には、これら外周部分とほぼ同じ厚みを有したフッ素ゴム等の絶縁性シートで額縁状に形成されたシール材 67, 68 が配置されている。

#### 【0034】

燃料極 61 の背面側、つまり燃料極 61 の図 3 および図 6 中下面側には、燃料極 61 への燃料ガスの供給機能と集電機能とを発揮する燃料極側集電板 69 が接触配置されている。この燃料極側集電板 69 は、親水性のカーボン多孔質板で形成されている。燃料極側集電板 69 における燃料極 61 との接触面内には、図 5 および図 6 にも示すように、燃料極 61 に燃料ガスを供給するための燃料供給溝 70 が燃料極 61 の面積より小さな長方形の領域 C に燃料極 61 の長辺に沿う方向に延びる関係に複数形成されている。燃料供給溝 70 は、たとえば幅 1 mm、深さ 0.5 mm、長さ 20 cm、2 mm ピッチに 50 本設けられている。同様に、酸化剤極 62 の背面側、つまり酸化剤極 62 の図 3 および図 6 中上面側には、酸化剤極 62 への酸化剤ガスの供給機能と集電機能とを発揮する酸化剤極側集電板 71 が接触配置されている。この酸化剤極側集電板 71 は、緻密なカーボン板で形成されている。酸化剤極側集電板 71 における酸化剤極 62 との接触面内には、図 4 および図 6 に示すように、酸化剤ガスを酸化剤極 62 に供給するための酸化剤供給溝 72 が酸化剤極 62 の面積より小さな長方形の領域 D に酸化剤極 62 の長辺に沿う方向に延びる関係に複数形成されている。この酸化剤供給溝 72 も、たとえば幅 1 mm、深さ 0.5 mm、長さ 20 cm、2 mm ピッチに 50 本設けられている。なお、図 4 は酸化剤極側集電板 71 を図 3 における下側から見た図として示されている。

#### 【0035】

燃料極側集電板 69 の図 3 および図 6 中下面側には加湿水透過板 73 が接触配置されており、この加湿水透過板 73 の図 3 および図 6 中下面側には冷却板 74 が接触配置されている。加湿水透過板 73 は、導電性を有する非焼結板、たとえば図 8 に示すように、燃料ガス供給溝 70 の配設領域と対向する領域に孔径 10  $\mu$ m の細孔 75 を数百個設けたステンレスの薄板 76 の両面に、孔径 10  $\mu$ m、細孔容量 70 % の多孔質フッ素樹脂系シートにカーボンを 30 % 混入させた薄板 77 を配置して一体化した厚さ 0.16 mm のもので形成されている。

#### 【0036】

冷却板 74 は緻密なカーボン板あるいは金属板で形成されている。冷却板 74 の加湿水透過板 73 側に位置す

る面には、冷却水を案内するための案内溝 78 が燃料ガス供給溝 70 の配設領域と対向する領域に燃料ガス供給溝 70 と平行に複数形成されている。

#### 【0037】

高分子電解質膜 60、額縁状補強シート 65、66、シール材 67、68、燃料極側集電板 69、酸化剤極側集電板 71、加湿水透過板 73、冷却板 74 の両短辺部（長方形の領域 C、D の短辺側で、かつ上記長方形の領域外）には、燃料ガス供給マニホールド 49a および燃料ガス排出マニホールド 49b を構成する孔 80、81、給水マニホールド 50a および排水マニホールド 50b を構成する孔 82、83、酸化剤ガス供給マニホールド 51a および酸化剤ガス排出マニホールド 51b を構成する孔 84、85 がそれぞれ積層方向に通じる関係に形成されている。

#### 【0038】

そして、燃料極側集電板 69 に設けられた燃料ガス供給溝 70 は燃料ガスを供給／排出するための孔 80、81 に通じ、酸化剤極側集電板 71 に設けられた酸化剤供給溝 72 は酸化剤ガスを供給／排出するための孔 84、85 に通じ、冷却板 74 に設けられた案内溝 78 は冷却水を供給／排出するための孔 82、83 に通じている。

#### 【0039】

このように、この例に係る固体高分子型燃料電池 41 では、酸化剤極側集電板 71 の酸化剤極 62 に接触する面のほぼ長方形の領域 D に長方形の長辺に沿って酸化剤ガスを案内する複数の酸化剤供給溝 72 を設けているので、各酸化剤供給溝の深さや幅を小さくすることなく、酸化剤ガスの流速を増加させることができ、この結果、酸化剤極 62 で発生した生成水を良好に排除できる。

#### 【0040】

すなわち、この例の場合には、酸化剤極 62 として短辺 10 cm、長辺 20 cm、電極面積 200 cm<sup>2</sup> のものを用いており、酸化剤供給溝 72 は幅 1 mm、深さ 0.5 mm、長さ 20 cm、2 mm ピッチで 50 本設けている。今、電流密度を 0.4 A/cm<sup>2</sup> とし、空気利用率を 40 % とし、酸化剤ガス（空気）供給圧力を 1 atm とすると、各酸化剤供給溝 72 を流れる酸化剤ガスの流速は、300 cm/sec となる。一方、同じ電極面積 200 cm<sup>2</sup> で正方形の電極（一辺の長さ 14 cm）を用い、同じ溝幅、溝深さ、配設ピッチの酸化剤供給溝を設け、同じ条件で酸化剤ガスを供給した場合、各酸化剤供給溝を流れる酸化剤ガスの流速は 210 cm/sec となる。このように、本例では同じ電極面積でありながら酸化剤ガスの流速を 1.5 倍に増加させることができる。したがって、生成水の排出を良好に行うことができる。この結果、生成水が酸化剤極 62 内に滞留して酸化剤ガスの供給を妨げることがなくなり、長時間に亘って電池性能を維持させることができる。

#### 【0041】

また、このように酸化剤極 6 2 および燃料極 6 1 を長方形に形成できることは、単位セル 4 2 の平面形状も長方形に形成できることになり、燃料電池積層体の積層方向と直交する断面も長方形に形成できることになる。すなわち、必要な電極面積を確保した状態で燃料電池積層体を扁平に近い形状に形成できることになるので、たとえば電気自動車等のように高さの低い設置空間しか持たない対象にも対応することが可能となる。

#### 【0042】

また、上記例では、燃料極 6 1 および酸化剤極 6 2 の高分子電解質膜 6 0 に接触する領域のエッジ部分 A、B が高分子電解質膜 6 0 を挟んで重ならないように燃料極 6 1 および酸化剤極 6 2 を形成している。したがって、高分子電解質膜 6 0 には両エッジ部分 A、B によって挟まれる部分が存在しないことになる。このため、膜電極複合体をプレス成形するときは勿論こと、発電時のセル締め付けに際しても上述したエッジ部分 A、B の存在によって高分子電解質膜 6 0 が破損するのを防止することが可能となる。

#### 【0043】

図 9 には、この例に係る単位セルと従来例の単位セルとを用い、性能を比較するための発電試験を行った結果が示されている。従来例の単位セルでは約 2000 時間でセル電圧が 0.2 V まで低下したが、この例に係る単位セルでは 4000 時間を越えてもセル電圧の低下はみられなかった。

#### 【0044】

さらに、スクリーン印刷機により、電極の周辺部が額縁状補強シート 6 5、6 6 の厚みだけ薄くなるようなスクリーンパターンを用いて製作した燃料極および酸化剤極を用いて発電試験を行ったところ、図 9 に示す特性と同等の結果を得た。

#### 【0045】

また、上記例では加湿水透過板 7 3 を導電性の非焼結部材、導電材料を含む多孔質構造のフッ素樹脂系材料の薄板と細孔を備えた金属板で形成しているので、孔径や細孔容量のコントロールが極めて容易で、この結果、高分子電解質膜 6 0 に加湿水を均一に供給することができる。

#### 【0046】

すなわち、図 10 には上記例に係る単位セルを 5 段積層した 5 セル積層電池の発電試験結果が示されており、図 11 には従来例の単位セルを 5 段積層した 5 セル積層電池の発電試験結果が示されている。

#### 【0047】

従来例の単位セルを用いた積層電池では、発電開始直後から各セル毎にセル電圧がばらつき、5000 時間後でもセル電圧はばらついたままであり、さらに平均 0.12 V 低下した。しかし、本例に係る単位セルを用いた積層電池では、発電開始直後からセル電圧が揃ってお

り、5000 時間後でもセル電圧のばらつきや低下はみられなかった。さらに、加湿水透過板 7 3 として、100 メッシュ、線径 85  $\mu$ m のメッシュ構造のフッ素樹脂系シートとカーボンとを 30% 複合したものと、中央の 10cm $\times$ 10cm の領域にエッチング加工で 10  $\mu$ m の細孔を 300 個設けたステンレスの薄板とを用いて上記の発電試験を行ったところ、双方とも同等の結果を得た。これらは、高分子電解質膜 6 0 に加湿水を均一に供給することができたことによる。

#### 【0048】

なお、本発明は上述した例に限定されるものではなく種々変形できる。

#### 【0049】

すなわち、上記例では、燃料極 6 1 の大きさと酸化剤極 6 2 の大きさを同じにしているが、図 12 に示すように異ならせてもよい。

#### 【0050】

また、図 13 に示すように、高分子電解質膜 6 0 の面積を燃料極 6 1 または酸化剤極 6 2 の大きさと同じにし、その外側にフッ素樹脂系シートなどで額縁状に形成されたシール材 9 1 を配置してもよい。さらに、図 14 に示すように、単に燃料極 6 1 と酸化剤極 6 2 の大きさだけを変えた構成でもよい。

#### 【0051】

また、加湿水透過板の構成も上述した例に限られるものではなく、図 15 に示すように、冷却板の冷却水案内溝の設けられている領域に対応する部分がメッシュ構造であるフッ素樹脂系シートとカーボンとを複合化した部材 9 2 で形成され、その回りがフッ素樹脂系シートなどの部材 9 3 で形成された加湿水透過板 7 3 a を用いてもよい。

#### 【0052】

さらに、図 16 に示すように、加湿水透過板 7 3 b をステンレスの薄板 9 4 で形成し、この薄板 9 4 の冷却水案内溝上に位置する部分に孔径の異なる細孔 9 5 を設けたものを用いてもよい。この例では冷却水案内溝長を 3 つに区分けし、上流に位置している 1/3 の領域には 15  $\mu$ m、中流に位置している 1/3 の領域には 10  $\mu$ m、下流に位置している 1/3 の領域には 5  $\mu$ m の細孔 9 5 を設け、細孔の径を上流から下流に進むにしたがって小さくしている。このような構成の加湿水透過板 7 3 b を用いると、生成水によって加湿量が過剰になりやすい下流部への加湿水供給量をコントロールすることができる。なお、金属板への細孔の形成はエッチング加工、レーザ加工、放電加工、ドリル加工等によって形成できる。また、加湿水透過板の厚みは 0.5mm 以下であることが好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0053】

【図 1】本発明の一実施形態に係る固体高分子型燃料電

11

池の実装形態の一例を示す斜視図。

【図 2】同固体高分子型燃料電池の側面図。

【図 3】同固体高分子型燃料電池に組み込まれた単位セルの分解斜視図。

【図 4】同単位セルに組み込まれた酸化剤極側集電板の一表面を示す図。

【図 5】同単位セルに組み込まれた燃料極側集電板の一表面を示す図。

【図 6】同単位セルの縦断面図。

【図 7】同単位セルの要部の分解断面図。

【図 8】同単位セルに組み込まれた加湿水透過板の分解斜視図。

【図 9】同単位セルの発電特性を従来例と比較して示す図。

【図 10】同固体高分子型燃料電池の発電特性を示す図。

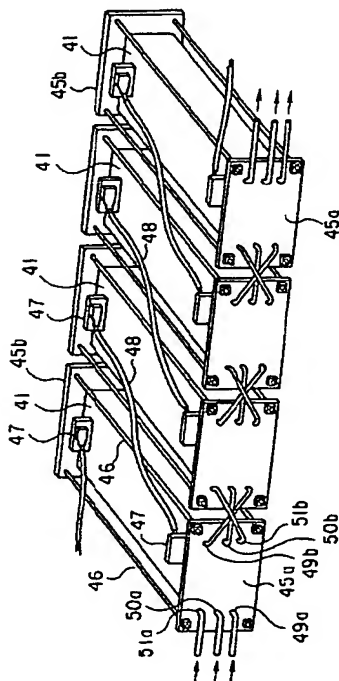
【図 11】従来の固体高分子型燃料電池の発電特性を示す図。

【図 12】本発明の変形例を説明するための図。

【図 13】本発明の別の変形例を説明するための図。

【図 14】本発明のさらに別の変形例を説明するための

【図 1】



12

図。

【図 15】本発明の異なる変形例を説明するための図。

【図 16】本発明のさらに異なる変形例を説明するための図。

【図 17】従来の固体高分子型燃料電池に組み込まれた単位セルの縦断面図。

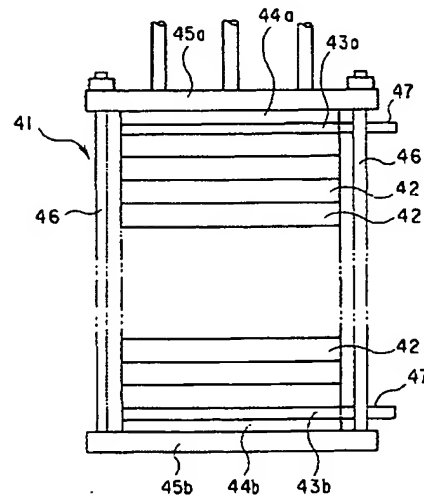
【図 18】同単位セルに組み込まれた燃料極側集電板の一表面を示す図本発明の…示す図。

【符号の説明】

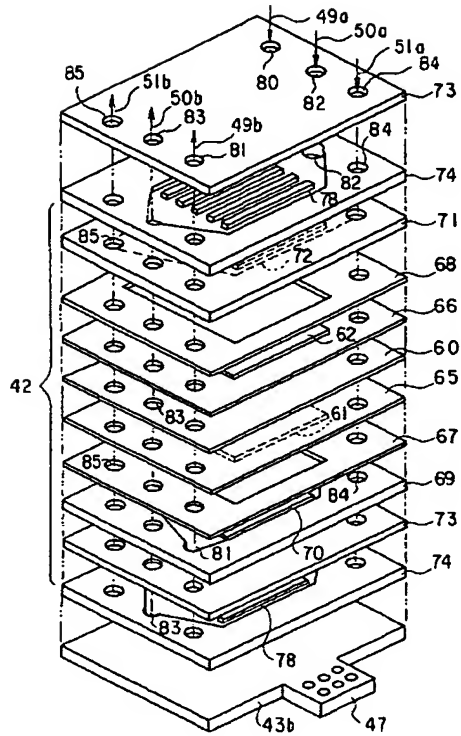
【0054】

41…固体高分子型燃料電池、42…単位セル、49a…燃料ガス供給マニホールド、49b…燃料ガス排出マニホールド、50a…給水マニホールド、50b…排水マニホールド、51a…酸化剤ガス供給マニホールド、51b…酸化剤ガス排出マニホールド、60…高分子電解質膜、61…燃料極、62…酸化剤極、63, 64…凸部、65, 66…額縁状補強シート、67, 68…シール材、69…燃料極側集電板、70…燃料供給溝、71…酸化剤極側集電板、72…酸化剤供給溝、73, 73a, 73b…加湿水透過板、74…冷却板、78…案内溝、A, B…エッジ部、C, D…長方形の領域

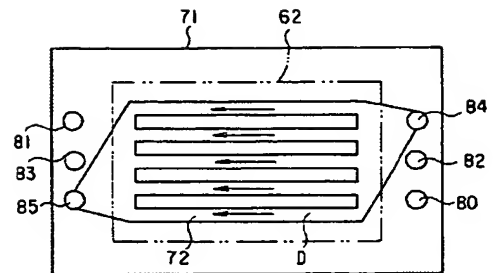
【図 2】



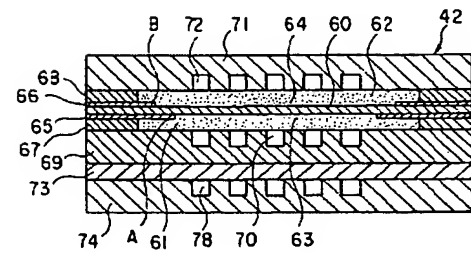
【図 3】



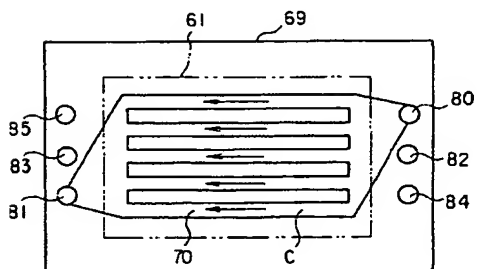
【図 4】



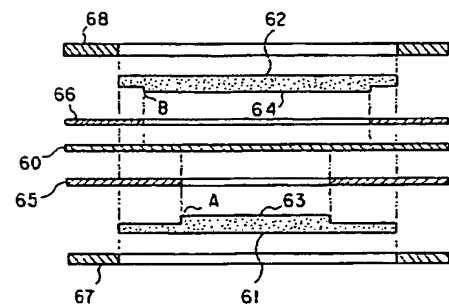
【図 6】



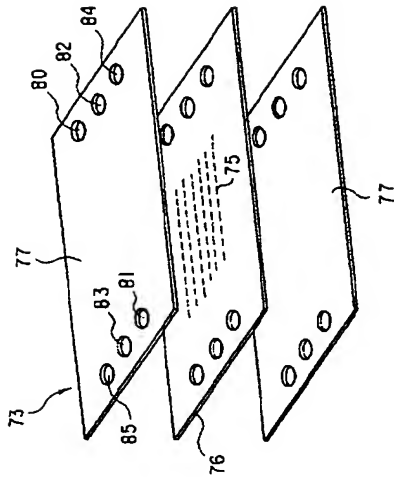
【図 5】



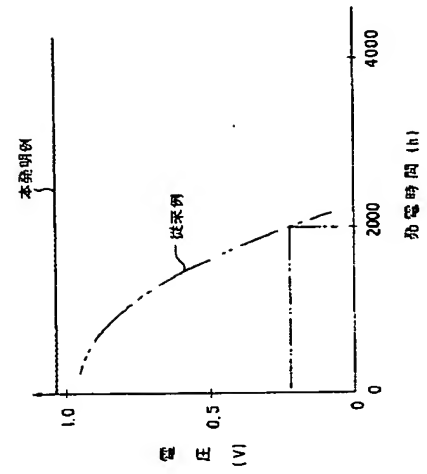
【図 7】



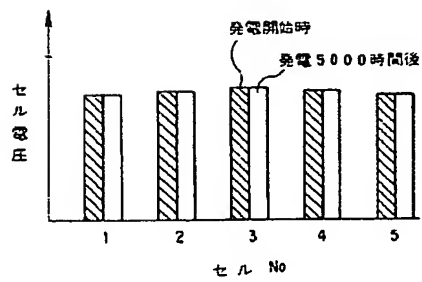
【図8】



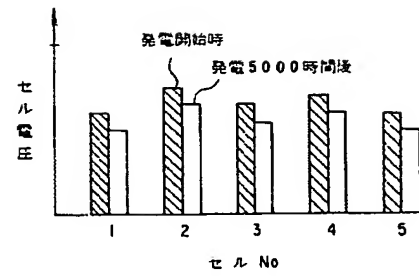
【図9】



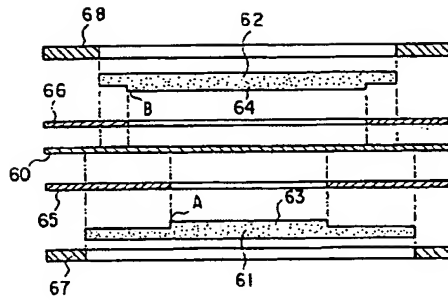
【図10】



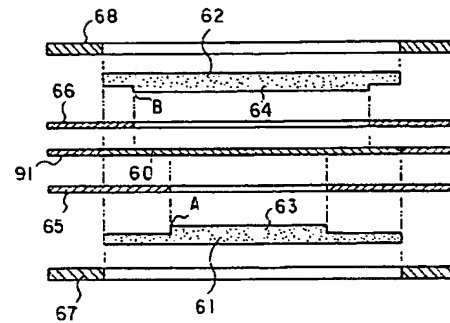
【図11】



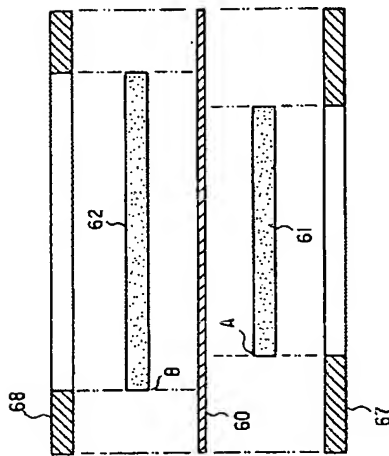
【図 12】



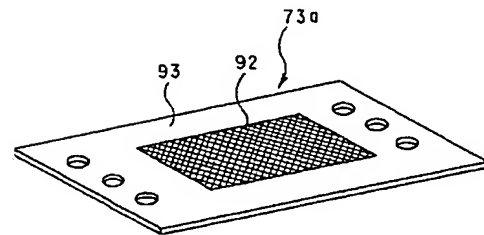
【図 13】



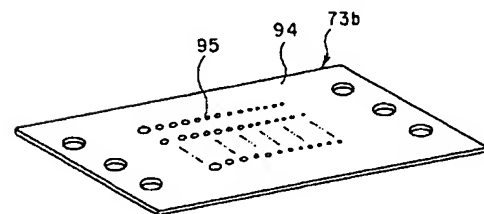
【図 14】



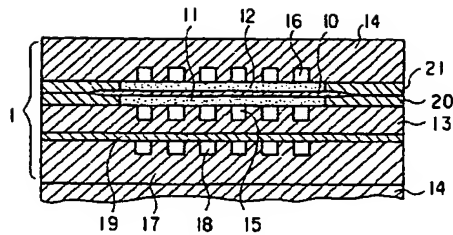
【図 15】



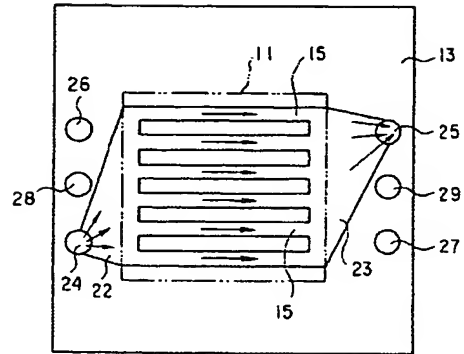
【図 16】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

(72)発明者 棕 儀晴

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 宗内 篤夫

神奈川県川崎市川崎区浮島町 2 番 1 号 株式会社東芝浜川崎工場内

(72)発明者 霜鳥 宗一郎

神奈川県川崎市川崎区浮島町 2 番 1 号 株式会社東芝浜川崎工場内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CC04 CC08 CX04 EE18 HH02 HH03



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-289722

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 09-094179 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

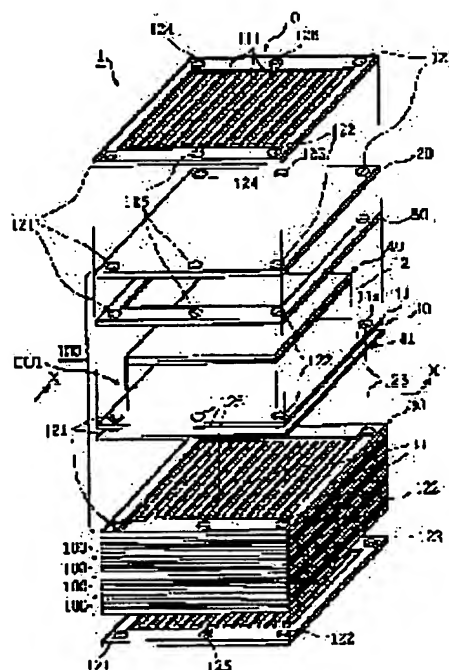
(22)Date of filing : 11.04.1997 (72)Inventor : ISONO TAKAHIRO  
AKIYAMA YUKINORI  
TANIGUCHI SHUNSUKE  
KANEKO MINORU  
HAMADA AKIRA  
MIYAKE YASUO

## (54) SOLID MACROMOLECULAR TYPE FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREFOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid macromolecular fuel cell, having a positively superior gas-sealing structure.

SOLUTION: A cathode-side collector 41 is the same as a solid macromolecular membrane in size. A collector 40 having an anode 12, the solid macromolecular membrane 11 and the collector 41 having a cathode 13 at its center are laminated. A cell structure CU1 integrated by fusing each contact part of them by the hot press method and separator plates 20, 30 are alternately laminated to form a layered product.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289722

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02

識別記号

8/10

F I

H 0 1 M 8/02

8/10

S  
E  
Y

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-94179

(22) 出願日

平成9年(1997)4月11日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 秋山 幸徳

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 谷口 俊輔

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

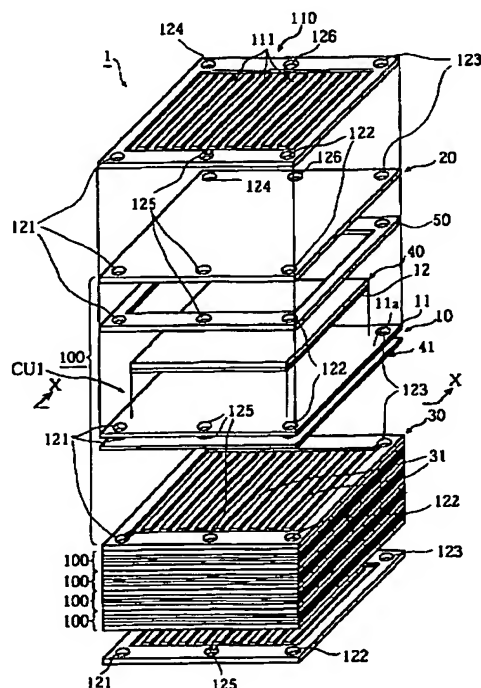
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスシール構造が確実に優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 カソード側集電体41が、固体高分子膜と同様の大きさのもであり、アノード12が形成された集電体40、固体高分子膜11、中央部にカソード13が形成された前記集電体41を積層し、これをホットプレス法によって各接触部分が融着により一体化したセル構造体CU1と、セパレータ板20、30とを交互に積層した積層体をなす。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カソード側集電体と、カソードと、固体高分子膜と、アノードと、アノード側集電体とを配した固体高分子型燃料電池において、前記固体高分子膜の主表面、略中央部にアノードおよびカソードが位置し、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方は、隣接する電極よりも大きく、固体高分子膜の外周部分は、当該集電体と接合していることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 前記アノード側集電体およびカソード側集電体の一方は固体高分子膜よりも小さく、当該集電体の周縁部には、シール部材が固体高分子膜に対して接合した状態で配置されていることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】 更に、前記大きい方の集電体の周縁部には、シール部材が嵌め込まれ、当該シール部材は、固体高分子膜と接合していることを特徴とする請求項 2 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 4】 アノードとカソードが固体高分子膜の主表面に互いに対向する位置に配されてなるセルと、固体高分子膜と略同等の大きさで、その略中央部に窓が開設された第 1 アノード側集電体と第 1 カソード側集電体とが、前記窓が各電極に対向するようにして挟持されていることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】 前記第 1 アノード集電体とアノード間および前記第 1 カソード集電体とカソードとの間の少なくとも一方には、ガス透過性の第 2 集電体が介在されていることを特徴とする請求項 4 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】 前記第 1 アノード側集電体および第 1 カソード側集電体は、セルを挟持する挟持部材を兼ねていることを特徴とする請求項 4 又は 5 の何れかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 7】 アノード、固体高分子膜およびカソードと、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方とが融着により一体化したセル構造体を作製する第 1 のステップと、当該第 1 のステップで得られる前記セル構造体を一對の押え部材で挟持して積層体を作製する第 2 のステップと、を備えていることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 8】 前記第 1 のステップでは、ホットプレス法によって融着することを特徴とする請求項 7 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 9】 前記第 1 のステップでは、ホットプレス法による融着条件を、温度を固体高分子膜のガラス転移温度以上で固体高分子膜の分解温度未満とし、圧力を 5

$\text{kg/cm}^2$  以上で  $100 \text{ kg/cm}^2$  以下とすることを特徴とする請求項 8 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 10】 前記第 1 のステップは、接着剤を集電体と固体高分子膜と接触面に塗布するサブステップを備えることを特徴とする請求項 8 又は 9 の何れかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 11】 前記接着剤には、導電性粉末が添加されていることを特徴とする請求項 10 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、ガスシール性能向上の技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池 400 の一例を図 9 に示す。同図に示すように、固体高分子膜 411 の中央部にアノード 412 とカソード 413（同図においては固体高分子膜 11 の背面にあつて見えない。）とが配されたセル 410 と、セル 410 を挟持する 1 対のリブ付きセパレータ板 420、430 と、アノード 412、カソード 413 と接するように、セパレータ板 420、430 とセル 410 との間に介挿された 1 対の集電体 440、441 と、セパレータ板 420、430 の外周部とセル 410 との間に介挿されたこの部分をシールするシール部材 450、460 とが積層された構成であつて、上記セパレータ 420、430 に各々ガスを供給し電力を発生させるものである。

【0003】以上の固体高分子型燃料電池においては、供給される水素ガスと空気とが漏れないようにするために、外周部はシールされている。即ち、図 9 に示したように固体高分子膜 411 の主表面の周縁部をシール部材 450、460 で圧接することでガスの封止性に優れたガスシール構造を実現している。

【0004】ところが、前記ガスシール構造では、固体高分子膜がシール部材 450、460 で上下から単に圧接されているものでは、電池運転に伴って次第に締付力が低下すると、シール部材と固体高分子膜との配置状態がずれるなどしてガスシール性も低下してしまうといった問題がある。これに対して、特開平 5-283093 号公報には、図 10 (a) に示すように固体高分子膜 501 の中央部分に電極 502、503 を対向させ、さらに、電極 502、503 の周囲にシール部材である枠体状のゴムシート 504、505 をその内周部分に電極外周部分が内接（図 10 (b) を参照）するように配置した積層体を、熱圧着することによって固体高分子膜にゴムシートを圧着させた構造体 510 を得て、これをセパレータ 520、530 と交互に積層することによって、前述のようなガスシール性能の低下といった問題を克服した固体高分子型燃料電池について開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、固体高分子型燃料電池において、通常、電極の外周とシール部材の内周との間に間隙があれば、反応ガスの差圧によって固体高分子膜が弛んだり、破損したりすることもある。上記公報の燃料電池においてもそのような膜の損傷を防ぐためには、シール部材の内周と電極の外周の寸法を厳密に揃える必要があるが、実際には製作上困難性を伴うと考えられる。

【0006】また、そればかりか、固体高分子膜の膨張・収縮にともなう生じる張力によって、固体高分子膜の周縁部分の強度が低下する。この強度低下が進行すれば、最悪は固体高分子膜自体が破損してしまう場合もある。そこで、本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであって、確実に、ガスシール性能が向上された固体高分子型燃料電池を提供し、かつ、その簡単な製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、カソード側集電体と、カソードと、固体高分子膜と、アノードと、アノード側集電体を配した固体高分子型燃料電池において、前記固体高分子膜の主表面、略中央部にアノードおよびカソードが位置し、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方は、隣接する電極よりも大きく、固体高分子膜の外周部分は、当該集電体と接合している。

【0008】これによって、確実に耐久性に優れたガスシール構造を有する。つまり、特に、強度が低下しやすい固体高分子膜の周縁部分を集電体と接合させることによって、膜周縁部分の強度を補強する構造となっている。したがって、ガス差圧および膜自体の膨張・収縮による膜の破損を確実に防止する。しかも、このような構成によれば、厳密に寸法合わせしなくても電極まわりの間隙をなくすることができるので、ガスシール構造の作製が簡単である。

【0009】この構成において、前記集電体で対向する電極よりも小さい集電体の周縁部には、シール部材を固体高分子膜に対して接合した状態で配置することもできる。更に、大きい方の集電体の周縁部に、シール部材を嵌め込み、当該シール部材を固体高分子膜と接合させることもできる。このようにシール部材を固体高分子膜に接合して配することによって、アノードガスのガスシール性能は一層向上する。

【0010】上記構造の固体高分子型燃料電池の製造方法は、アノード側集電体、アノード、固体高分子膜、カソード、カソード側集電体およびシール部材とが融着により一体化した構造体を作製する第1のステップと、次に、前記第1のステップで得られる前記構造体を一對の押え板で挟持して積層体を作製する第2のステップとからなる製造方法で作製することができる。なお、ここで

言う押え板は、実質上は、セパレータ板のことを意味している。

【0011】この製法によれば、従来のように固体高分子膜を挟持する枠体寸法を厳密に規定しなくても、簡単にガスシール性に優れた固体高分子型燃料電池を作製することができる。また、電池組立時の固体高分子膜のカーリングを防止できるので、組立時における固体高分子膜のハンドリングが容易である。そのため、作業工程がスムーズに進行する。

10 【0012】ここで、前記第1のステップでの融着は、ホットプレス法が最も簡便な方法である。前記ホットプレス法の条件は、温度；固体高分子膜のガラス転移温度以上、固体高分子膜の分解温度未満、圧力； $5\text{ kg/cm}^2$ 以上 $100\text{ kg/cm}^2$ 以下に規定すれば、より確実に優れたガスシール構造を、電池電圧を低下させることなく実現することができる。

20 【0013】また、前記第1のステップにおけるサブステップで、接着剤を集電体と固体高分子膜の接触面に塗布すれば、より密着性に優れたセル構造体を作製できる。ここで前記接着剤に、導電性粉末を添加したものをいけば、集電性能を向上させることができる。また、固体高分子型燃料電池において、アノードとカソードが、固体高分子膜の主表面に互に対向する位置に配されたセルと、固体高分子膜と略同等の縦・横寸法で、その略中央部に窓が開設された第1アノード集電体と第1カソード集電体が、前記窓が各電極に対向するようにして挟持され、固体高分子膜と集電体とが前述したように接合した構成とすることもできる。

30 【0014】ここで、前記集電体が前記挟持部材を兼ねるようにすることで、電池構成部材数を少なくすることができる。また、前記第1集電体と電極間少なくとも一方に、ガス透過性を有する第2集電体を介在させれば、集電性を向上させることができる。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

## 【実施形態1】

40 (固体高分子型燃料電池1の全体の構成について)本発明の実施の形態に係る固体高分子型燃料電池1(以下「燃料電池1」という。)について、図面を参照しながら説明する。図1は、その構成を示す組立図であり、図2は、図1におけるX-X線矢視断面図である。

50 【0016】この燃料電池1における基本単位100は、固体高分子膜11の中央部に相当する位置において片面(図面では下面)にアノード12を配した集電体40と、片面(図面では上面)にカソード13(図1では見えない)を配し固体高分子膜11と同等の縦・横寸法をなした集電体41と、シール部材50とが接合により一体化したセル構造体CU1と、セル構造体CU1を挟持するガスチャネル21…が形成されたセパレータ板20およびガスチャネル31…が形成されたセパレータ板

30とを積層した構成である。

【0017】そして、燃料電池1はこのような基本単位100が、例えば5個積層される毎に、冷却水流通路111が形成された冷却プレート110が介挿されて積層体が形成され、当該積層体の両端が1対の端板（不図示）で押さえられて構成されている。なお、積層される基本単位100の数は、出力しようとする電圧に応じて設定される。

【0018】前記アノードガスチャネル21…は集電体40を介してアノード12と対向し、カソードガスチャネル31…は集電体41を介してカソード13と対向している。セル構造体CU1、セパレータ板20、30および冷却プレート110の各々の角の部分には反応ガス供給・排出用のマニホールドを構成する貫通孔121～124が開設され、セパレータ板20、30の対角線上に位置する貫通孔121、123および122、124は前記ガスチャネルと連通されている。また、各プレートの一対の対向する辺の中央部に冷却水流入・流出用マニホールドを構成する貫通孔125、126が開設され、冷却水流通路111と連通されている。

【0019】なお、このような内部マニホールドの構造に関しては、公知であるので便宜上詳述は避ける。そして、カソードガス供給用のマニホールドに供給されるカソードガスは、複数のカソードガスチャネル31…に分配され、カソード13で発電に用いられた後、カソードガス排出用のマニホールドから排出される。一方、アノードガス供給用のマニホールドに供給されるアノードガスは、複数のアノードガスチャネル21…に分配され、アノード12で発電に用いられた後、アノードガス排出用のマニホールドから排出されるようになっている。

【0020】（セル構造体CU1について）次に、前記セル構造体CU1について詳細に説明する。セル構造体CU1における固体高分子膜11は、陽イオン交換性を有する数十 $\mu\text{m}$ （例えば、50 $\mu\text{m}$ ）の厚みで、長方形のナフィオン膜（デュポン社製）を用いる。その他にも、スルホン酸基を持つポリスチレン系樹脂或はパーフルオロカーボンスルホン酸に補強剤としてのポリテトラフルオロエチレン（テフロン、デュポン社製、PTFE）を混合した混合膜、フルオロカーボンスルホン酸と補強剤としてのポリビニリデンフロライドとの混合膜、このような混合膜にさらにトリフルオロエチレンを補強剤としてグラフト化したものなどを用いることができる。

【0021】シール部材50は、弾力性のある材質、例えばEPDMゴムからなり、その外周は固体高分子膜11の外周と同等の寸法であり、その内周は、アノード12の外周、集電体40の外周と略同等の寸法である。集電体41は、洗浄処理した多孔性カーボンの薄板であって、例えば、カーボン粉末とフッ素樹脂のペースト状の混合物を市販のカーボンペーパーに塗布し、この塗布され

たものを熱処理（例えば、380℃で2時間処理する。）して作製することができる。

【0022】フッ素樹脂の具体例としては、PTFEの他に、ナフィオン、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）等を挙げるることができる。

【0023】前記ペーストを塗布したものを乾燥後、さらに、フッ素樹脂を分散させた溶液を含浸させるか、あるいは、スプレーによって噴霧し、これを熱処理することで、集電体41は均一に洗浄処理され、かつ、洗浄性が向上する。この集電体41の中央部分に対して、白金が担持されたカーボン粉末とナフィオンとの混合物をスクリーン印刷法で所定の厚み（例えば、30 $\mu\text{m}$ ）に塗布することによりカソード13を構成する触媒層が形成される。

【0024】なお、集電体41において、前記のようにカーボン粉末と樹脂との混合ペーストを使用して洗浄処理することによって、発電によってカソード側で生成する反応生成水が電極との接触面に滞留しにくく、反応ガスの流通性が妨げられない。なお、カーボン粉末に替えて、その他の導電性粉末を用いることもでき、また、シリカゲルやゼオライト粉末等の非導電性物質であっても、集電体41の導電性に影響を与えない程度のものであれば使用可能である。

【0025】集電体40は、市販のカーボンペーパーに、FEP16wt%含有アルコール溶液を含浸させたのち、これを例えば380℃で1時間熱処理し、これにカソードと同様に同等の大きさにスクリーン印刷によって、アノード12を構成する触媒層を形成し、アノード12の周縁部分のカーボンペーパーを切り落として作製されたものである。

【0026】そして、セル構造体CU1は、電極触媒層（アノード12およびカソード13）が固体高分子膜11に対して対向するように集電体40と集電体41間に固体高分子膜11を介在させ、さらに、集電体40周囲にシール部材50を配置して積層体を作製し、これをホットプレス法によって、電極中の結着剤であるPTFE、集電体40の洗浄処理剤、集電体41の表面の洗浄処理剤、固体高分子膜11およびシール部材50全てを融着させることで一体化して作製される（第1ステップ）。なお、接合方法はホットプレス法に限定されことなく、その他、高周波融解などでもよい。

【0027】融着条件は、融着に供される部材のガラス転移温度以上で、熱分解しない程度の温度で、付加する圧力は、各部材の厚みや構成素材などにも依存するが、シール性を確保するために5kgf/cm<sup>2</sup>以上である

ことが望ましく、また、電極のショート発生を防止を図るために100kg/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましい。なお、以下の各実施の形態においても、同様に融着は前述した範囲の条件で行うことが望ましい。

【0028】ホットプレス法における具体的な条件としては、例えば、温度；150℃、圧力；50kg/cm<sup>2</sup>、処理時間；90secが挙げられる。また、上記融着処理において、固体高分子膜11と集電体41の間に、ナフィオン等、固体高分子膜11と同様のフッ素樹脂のアルコール溶液を塗布し、上記ホットプレス法を施せば、当該樹脂を接着剤とすることによって密着性がさらに向上する。

【0029】さらに、前記フッ素樹脂等が単独の塗布剤ではなく、導電性に優れる例えばカーボン粉末を添加混合したペーストを用いて、接合させれば集電体41の集電性能を向上させることができる。このように、フッ素樹脂を塗布した場合にあっては、この塗布剤は液体であるので、それを用いない場合よりも、低い温度でも融着させることが可能である。

【0030】このような融着処理によって、集電体41の電極周囲部41aと、固体高分子膜11の下面周縁部11aとが、また、固体高分子膜11の上面周縁部11bとシール部材50の下面50aとが直接的に融着される。電極12および13は固体高分子膜11に対向する面の全面が、固体高分子膜11に対して融着される。前記一体構成のセル構造体CU1を、セパレータ板20、30等と交互に積層することによって、電池積層体は組み立てる（第2ステップ）。

【0031】なお、以上説明した燃料電池1では、空気が外部に漏出することを防止するためのシール部材は設けていないが、発電上なんら問題はない。

（燃料電池1の効果について）前記燃料電池1においては、優れた耐久性を有するガスシール構造を確実に実現している。すなわち、固体高分子膜11は、その周縁部すなわち電極周囲の部分で集電体41と接合されて一体化されているので、周縁部分で強度が確実に補強される構造になっている。従って、膜自体の膨張・収縮による面方向に作用する張力（図2の矢印T1）に対する耐性も確実に向上するので、その張力による膜の破損を回避できる。

【0032】また、電池運転に伴う温度変化によって固体高分子膜11およびシール部材50に膨張、収縮するような力が作用したとしても、それらの接触面は接合しているので、常に、双方は高い密着性を維持することができ、固体高分子膜11とシール部材50との位置はずれない。さらに、電極周囲には間隙が殆どないので、ガスシール構造における基本的性能としてのガス圧差（図2における矢印T2）に対する耐性も確保されている。

【0033】つまり、反応ガスのクロスリークや外部への漏出は確実に防止され、ガス利用率を低下させること

なく発電することができる。燃料電池1は、第2ステップの積層工程において、固体高分子膜11が予めカソード側集電体41に融着されているので、固体高分子膜11がその角部分で中央方向にカーリングすることがなく、固体高分子膜のハンドリングが容易であり、かつ、固体高分子膜の変形をなくすことができる。つまり、電池組立作業を容易、かつ、迅速に実施できる。

【0034】また、固体高分子膜11を、集電体41の周縁部に接合させるという簡単な方法で、確実に電極周囲部分での膜の強度を補強することができる。

〔実施の形態2〕本発明の別な実施の形態に係る燃料電池200について図を用いて説明する。図3は燃料電池200の主要構成を示す組立図であり、図4はそのY-Y線矢視断面図である。

【0035】本燃料電池200は、アノード側集電体とカソード側集電体の大小関係が前記燃料電池1とは逆の関係をなし、アノード側とカソード側の両方にシール部材が介在されている以外、基本的な構造は前記燃料電池1と略同一の構成の燃料電池である。図3及び図4に示すように、当該燃料電池200においては、アノード202側の集電体201が固体高分子膜203と略同等の縦・横寸法をしており、カソード204側の集電体205は、固体高分子膜203の中央部に位置するカソード204と略同等の縦・横寸法をなしている。

【0036】集電体201の上下面を含む周縁部には、四辺形の枠体状、弾力性のある材質からなるシール部材206が嵌め込められ、固体高分子膜203のアノード202側の周囲面203aが、前記シール部材206の下面206aおよび集電体201の周囲寄り下面201aに対して、また、固体高分子膜203のカソード204側の周囲面203bとシール部材207の上面207aとが接合一体化したセル構造体CU2を構成している。

【0037】このセル構造体CU2の上下面が、セパレータ板210、セパレータ板220で挟持されてなる基本単位が、適宜冷却プレート230を介在させながら交互に積層されて燃料電池スタックを構成する。セパレータ板210、220双方には、前記セパレータ板20、30と同様にガスチャネル211…並びにガスチャネル221…が形成されているが、本実施の形態では、積層時にリブ211a…がアノード側集電体201に接触するようにセパレータ板210の主表面の周縁部分が、前記シール部材206の厚みd相当だけ切削されている。

【0038】セル構造体CU2は、前記セル構造体CU1と同様に作製される。即ち、中央部に電極触媒層（アノード202を構成する。）が形成された集電体201にシール部材206を冠着し、電極触媒層（カソード204を構成する）が形成されたカソード側集電体205とを固体高分子膜203と触媒層が対向するように積層し、さらに、シール部材207を集電体205の周囲に

配置して積層体を作製し、前記同様にホットプレス法などを施すことによって固体高分子膜のアノード周囲部分が集電体201およびシール部材206、207に対して接合することによって作製される。

【0039】このようなセル構造体CU2を有した燃料電池200においては、実施形態1の燃料電池1と同様の効果を奏するが、アノード側とカソード側の両方にシール部材206、207が配されていることによって、水素ガスの漏出だけでなく、空気の漏出をも防止しながら発電することができる点で、ガスのシール性により優れる。

【0040】なお、本燃料電池のようにアノード側集電体201を固体高分子膜203と同等の大きさにして、双方を接合させることによってガスのシール化を図る構造において、集電体201と固体高分子膜203との接合だけでは、通常、加圧して供給される水素ガスの漏出は十分に防止されないと考えられる。従って、シール部材を集電体周縁部に冠着したシール構造とし、水素ガスの漏出を回避している。

【0041】【実施の形態3】本実施形態では、本発明に係る乾電池タイプで二次電池的な使用が可能な小型の燃料電池について図を用いながら詳細に説明する。図5は、燃料電池300の組立図であり、図6はそのZ-Z線矢視断面図である。

【0042】燃料電池300は、固体高分子膜301の両主表面の中央部に相当する位置に、カソード302と、アノード303とを積層し、前記アノード303およびカソード302に対向接触するように第2カソード集電体304および第2アノード集電体305を介在させながら、第1カソード集電体306および第1アノード集電体307で挟持された積層体からなり、各部材の接触面が融着された直方体状のセル構造体CU3が、容器308上に載置され、圧着部材309および310で対向側面において圧着された構成である。

【0043】固体高分子膜301としては、例えば厚み50μmで10×10cmの縦・横寸法のナフィオン膜を用いることができる。用いる電極302および303は、フッ素樹脂を含浸させて高温熱処理によって脱水処理されたカーボンペーパーに対して、前述したように白金担持カーボンとPTFEの混合物をスクリーン印刷によって形成する方法や、白金担持カーボン、結着剤としてのPTFE、造孔剤としての炭酸カルシウムを混合、濾過し、それを圧延してシート状に成形し、次いで1N硝酸中に浸漬して造孔剤を除去し、多孔性の電極シートを作製することもできる。なお、後述する実験では、後者によって作製した電極を使用してある。

【0044】第1カソード集電体306および第1アノード集電体307は、単セル（固体高分子膜および各電極から構成される。）を固定する挟持部材を兼ねており、固体高分子膜301と同様の縦・横寸法で、適当な

強度を有する（例えば、厚みが1mm）、PTFEなどのフッ素樹脂等で表面が脱水処理が施されたカーボン性の板体であり、それら中央部には各電極302および303並びに第2カソード集電体304および第2アノード集電体305よりも少し小さめの縦・横寸法の窓306a並びに窓307aが開設されている。

【0045】このように各窓306a並びに307aを少しだけ小さくするのは、第2集電体304及び305を第1集電体306及び307に接触させて集電するためである。第2集電体304および305は、アノード302およびカソード303と同等の縦・横寸法を有するPTFEなどのフッ素樹脂で脱水処理が施されたガス透過性のカーボンペーパーである。なお、この第2集電体304および305を設けることによって、電池の集電性向上を図っている。

【0046】以上の第1集電体306、307、第2集電体304、305、電極302、303および固体高分子膜301を所定の順に積層し、この積層体に対して前述のホットプレス法の処理を施して各部材が接合したセル構造体CU3をなす。なお、ホットプレス法に関し、図6に示すように、第2集電体304、305の第1集電体306、307との接触部分が押し潰されるように行うことが望ましい。これによって、ガスシール性により優れたものとなる。ここで、第2集電体304、305の周縁部分を、ガス拡散性を有さなくするまで押し潰せば、ガスシール性は一層向上する。

【0047】セル構造体CU3作製はこれに限られるものではなく、まず、固体高分子膜301に対して、アノード303およびカソード302をホットプレスによって圧着し、次に、固体高分子膜301と第1集電体306および307の間にナフィオン等のフッ素樹脂溶液を塗布し、これをさらに同様に熱処理することによって、各部材をより確実に融着させたり、導電性に優れる例えばカーボン粉末とフッ素樹脂の混合ペーストを前記塗布剤として用いて、集電性能の向上を図ることもできる。

【0048】次に、容器308は、内部に水素を貯蔵する空間、即ち水素ガス貯蔵室が穿設された四角柱状の成形体であって、その器壁上面は、固体高分子膜301と同等の寸法を有し、アノード303および第2集電体305と略同等の縦・横寸法の水素ガス供給用の窓308aが開設されている。容器308の器壁底部には、水素ガスを外部から補給するための補給口308b（図6参照）が設けられている。図6に示す補給口308bは、容器308の器壁底面を貫通する円形孔にゴム製のパッキングが嵌め込まれて形成されており、外部からシリンジ注入により水素ガスを簡単に補給することができるようになっている。

【0049】補給口308bは、この他に、小型の逆止弁（タイヤのチューブに用いられるもの。）や開閉バルブを取り付けて構成することもできる。容器308の器



壁並びに圧着部材309、310は、セル構造体CU3を挟んで固定するのに適した強度を有する絶縁性板によって形成されており、その絶縁性板の具体例としては、樹脂板、セラミックス板あるいは非導電性物質で被覆した金属板等を挙げることができる。

【0050】圧着部材309、310は、積層体における別の対向する側面を覆う断面コ字形であって、積層体を圧着して固定できるような強度を持つ弾性部材である。また、第1集電体306と集電体307との短絡が生じないように、圧着部材309、310は、樹脂或セラミックス等の絶縁性材料で形成するか、金属板で形成する場合も、表面に絶縁物を配しておくことが望ましい。

【0051】このような構成の燃料電池300にあっては、前述したように、確実に、ガスのシール性能を向上させるという効果を奏するものである。すなわち、第1集電体306および307双方の周縁部分と、固体高分子膜301の電極周囲の周縁部分略全面とが接合されることにより、前述同様に耐久性に優れたガスシール構造を確実に実現している。

【0052】なお、第2集電体を電極より大きめで固体高分子膜と同じ縦・横寸法とすれば、一層、その確実性は向上する。また、本燃料電池でさらに特徴的な点は、\*

\*テフロンシート等の樹脂性のシール部材を配することなくシール構造を実現している点である。これによって、シール部材中の有機物が発電中に溶出し、これが固体高分子膜のイオン伝導性に与える悪影響を回避することができるといった効果をも奏する。

【0053】〔実験1〕実施の形態3に基づいて、以下の各部材を用い、圧力や接合形態等のシール条件を表1に示すように変化させて試験電池A～Hを作製した。

(使用する各部材)

10 固体高分子膜; Nafion, 5cm×8cm, 厚み50μm

電極; 2.3cm×2.8cm, 厚み50μm, 触媒層は白金担持カーボンからなる。

【0054】第2集電体; 2.3cm×2.8cm, 厚み200μm

第1集電体; 5cm×8cm, 厚み1mm,

アノード側の集電体には、中央部に2cm×2.5cmの窓を開設したもの

これらを部材を積層し、表1に示す条件でホットプレスして各部材が接合されたセル構造体A～Hを作製した。

【0055】

【表1】

	シール方法	初期リーク量 mmH <sub>2</sub> O/3h	保存後リーク量 mmH <sub>2</sub> O/3h
A	ホットプレス 150℃, 2kg/cm <sup>2</sup>	38	43
B	150℃, 5kg/cm <sup>2</sup>	11	11
C	150℃, 10kg/cm <sup>2</sup>	10	11
D	150℃, 30kg/cm <sup>2</sup>	10	9
E	150℃, 100kg/cm <sup>2</sup>	9	10
F	150℃, 150kg/cm <sup>2</sup>	10	10
G	Nation 5%含有アルコール溶液を 集電板と電解質膜間に塗布し、 80℃, 5kg/cm <sup>2</sup> でホットプレス	11	12
H	電池DにおけるNation溶液に代え カーボンペーストを塗布し、 80℃, 5kg/cm <sup>2</sup> でホットプレス	9	11
I	テフロンシート	10	22

【0056】このセル構造体A～Hを、注入バルブを有するガス注入配管が側壁に対して挿設され、上面中央部に2cm×2.5cm縦・横寸法の窓が開設された容器上に載置し、これを対向側面で圧着部材によって締付固定して、図7(図7(a)は、電池全体の垂直断面図であり、図7(b)は、上面図である。)に示すような試験電池A～Hを作製した。

【0057】なお、この試験電池A～Hでは、カソード側の集電体には、空気導入用の窓が開設されていないが、これは、シール構造のガスの密閉性を評価するため

40 高分子膜の表裏面に電極を形成した単セルを、第1集電体と固体高分子膜の間に所定の厚みを有する棒状のテフロンシートを介在させて、水素ガス貯蔵用の容器ともども圧着部材で挟持して作製した。ここで、各部材の素材や寸法などは、すべて試験電池A～Hと同じものを用いている。

【0058】以上のようにして作製した電池A～Iについて、封入された水素ガスのシール性能について評価した。前記ガス注入管入口に圧力計を設置し、初期リーク量と保存後リーク量とを測定した。初期リーク量の測定は、電池組立直後に行い、測定開始から3時間経過後の



容器内の水素ガス圧の変化量を初期リーク量とした。

【0059】また、保存後リーク量の測定は、電池組立直後から注入バルブを閉じて水素ガスが漏出しない状態で1ヶ月保存した後に行い、前記同様にして測定開始から3時間経過後の水素ガス圧の変化量をその値とした。なお、初期の水素ガスの封入圧は、双方ともに1.2atmに設定した。前記表1に測定の結果を示した。これに示すように、ホットプレスの圧力が5kg/cm<sup>2</sup>未満であると、シール性が十分に得られないことがわかる。5kg/cm<sup>2</sup>以上では、従来のテフロンシートによるシール構造に対して初期性能としては変わらないものの、長期間保存してもシール性は劣化せず、耐久性に優れることがわかる。

【0060】〔実験2〕本実験で用いる燃料電池は、図8に示すように、カソード側集電板のカソードに対応する位置に空気導入用の窓が開設され、また、前記容器の対向側壁には、水素ガス注入管および水素ガス排出管が挿設されている以外は、シール条件等を含め全て同じようにして作製された構成の電池A'～I'である。

【0061】この電池A'～I'の電池組立直後において、水素ガスを常に注入管から注入させながら、電流密度200mA/cm<sup>2</sup>下で発電した場合のセル電圧mVを測定した。この結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

	シール方法	セル電圧 mV
A'	ホットプレス 150℃, 2kg/cm <sup>2</sup>	505
B'	150℃, 5kg/cm <sup>2</sup>	530
C'	150℃, 10kg/cm <sup>2</sup>	535
D'	150℃, 30kg/cm <sup>2</sup>	540
E'	150℃, 100kg/cm <sup>2</sup>	528
F'	150℃, 150kg/cm <sup>2</sup>	475
G'	Nation 5%含有アルコール溶液を 集電板と電解質膜間に塗布し、 80℃, 5kg/cm <sup>2</sup> でホットプレス	530
H'	電池DにおけるNation溶液に代え カーボンペーストを塗布し、 80℃, 5kg/cm <sup>2</sup> でホットプレス	558
I'	テフロンシート	531

【0063】これに示すように、シール時の圧力が5kg/cm<sup>2</sup>未満では電池A'の電圧値が示すように、電圧は低下する。これはシール性が十分でないからである。また、圧力が100kg/cm<sup>2</sup>を越えると、電池F'の電圧値が示すように、さらに電圧は低下している。これは、シール時の圧力が高すぎるため、電極同士がショートしたことによるためと考えられる。

【0064】次に、電池G'とH'の電圧の違いは、塗

布剤にカーボンペーストを用いると、カーボンを用いない場合に対してセル電圧は向上することを示している。なお、実験データは記載しないが、第2集電体を介在させた場合の電圧値と、介在させない場合の電圧値とを比較する実験を行ったところ、第2集電体を介在させた場合の方が高い電圧を示していた。

【0065】〔その他の事項〕

(1) 前記実施の形態1および2では、ガスシール性の優れた内部マニホールド方式の場合について説明したが、これに限定されないのは言うまでもなく、外部マニホールドを用いた電池構成であっても、同様に実施可能である。

(2) 実施の形態3において、第1集電体は集電とセル挟持を兼ねるものであったが、これに限定されず、第1集電体と挟持部材とを別体としても同様に実施可能である。なお、実施の形態3における第1集電体のように一体のものとするれば、電池構成部材を少なくすることができるといった利点がある。

【0066】(3) 実施の形態3の燃料電池において、水素貯蔵用の空間を要した容器上にセル構造体CU3を載置した二次電池仕様のものについて言及したが、セル構造体CU3を行列状に配列し、これに水素ガス供給マニホールドを取り付けた構成のものでも同様に実施可能である。

(4) 前記各セル構造体CU1～3において、融着は構成部材のフッ素樹脂によるものであったが、固体高分子膜と集電体の融着に関し、洗浄処理していないカーボンペーストに直接ホットプレス法等を施して、いわゆる焼き付けさせてもよい。なお、この場合にも、固体高分子膜が分解しない程度にする必要はある。

【0067】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば本発明は、カソード側集電体と、カソードと、固体高分子膜と、アノードと、アノード側集電体とを配した固体高分子型燃料電池において、前記固体高分子膜の主表面、略中央部にアノードおよびカソードが位置し、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方が、隣接する電極よりも大きく、固体高分子膜の外周部分は、当該集電体と接合しているため、耐久性に優れたガスシール構造を確実に実現する。

【0068】このような固体高分子型燃料電池は、セル構造体がセパレータ板を介在させて複数個積層された比較的大型のものから、セル構造体一つのみを配した乾電池型のものまで、その形態は様々なものにおいて適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1に係る固体高分子型燃料電池の要部組立図である。

【図2】図1における組立後の固体高分子型燃料電池の断面図である。

15

【図3】別な実施の形態に係る固体高分子型燃料電池の要部組立図である。

【図4】図3における組立後の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図5】さらに、別な実施の形態に係る固体高分子型燃料電池の組立図である。

【図6】図5における組立後の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図7】実験に用いる固体高分子型燃料電池の断面図および正面図である。

【図8】別な実験に用いる固体高分子型燃料電池の断面図および正面図である。

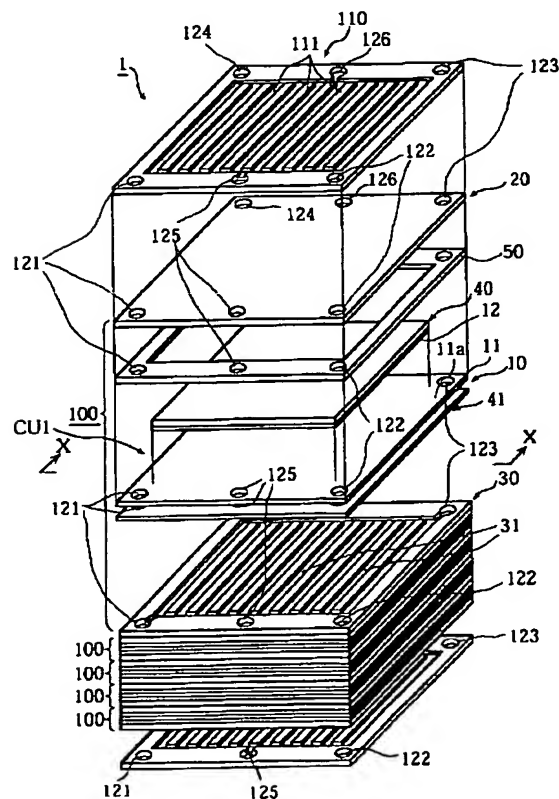
【図9】従来の固体高分子型燃料電池の要部構成図である。

【図10】別な従来の固体高分子型燃料電池の要部構成図および断面拡大図である。

【符号の説明】

- 1 固体高分子型燃料電池
- 11 固体高分子膜
- 12 アノード

【図1】

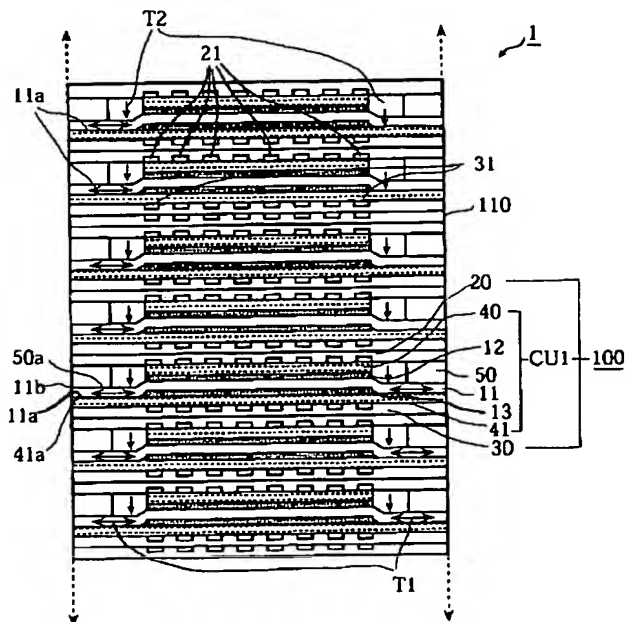


16

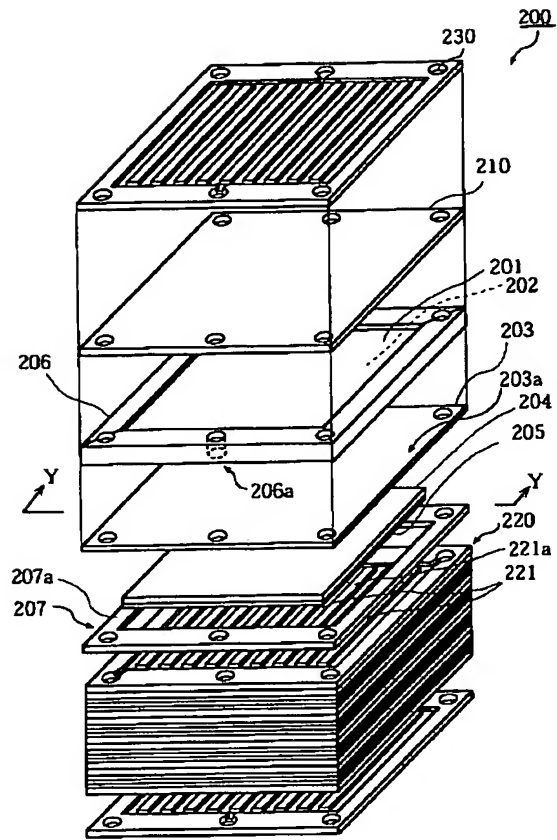
- 13 カソード
- 20, 30 セパレータ板
- 40, 41 集電体
- 50 シール部材
- 200 固体高分子型燃料電池
- 201, 205 集電体
- 202 アノード
- 203 固体高分子膜
- 204 カソード
- 10 206, 207 シール部材
- 210, 220 セパレータ板
- 300 固体高分子型燃料電池
- 301 固体高分子膜
- 302 カソード
- 303 アノード
- 304, 305 第2集電体
- 306, 307 第1集電体
- 308 容器
- 309, 310 圧着部材

20

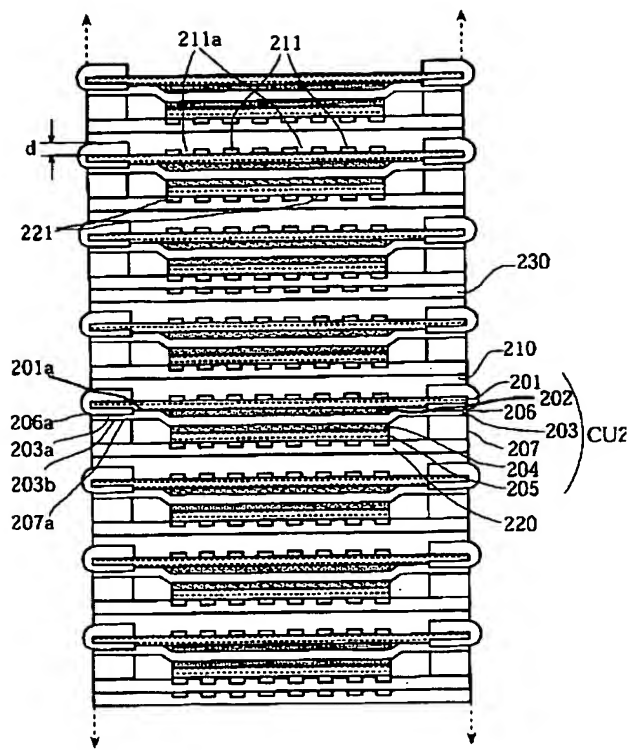
【図2】



【図3】

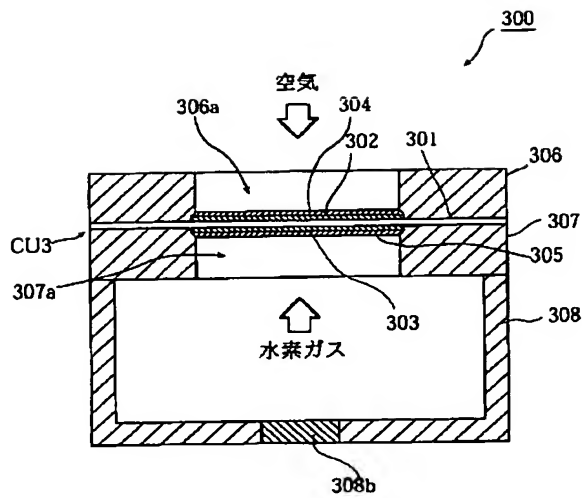
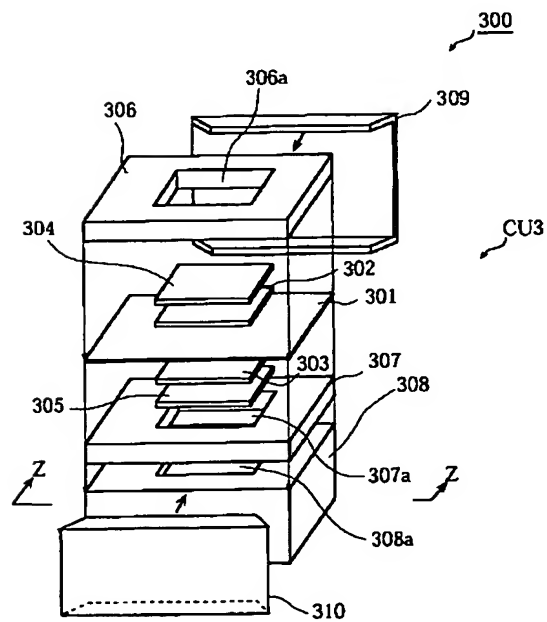


【図4】

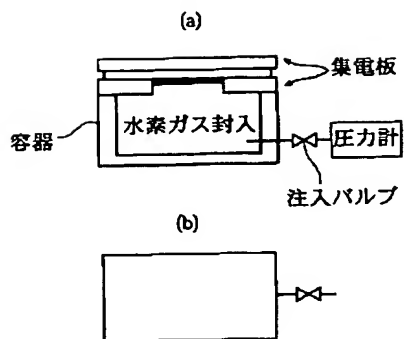


【図6】

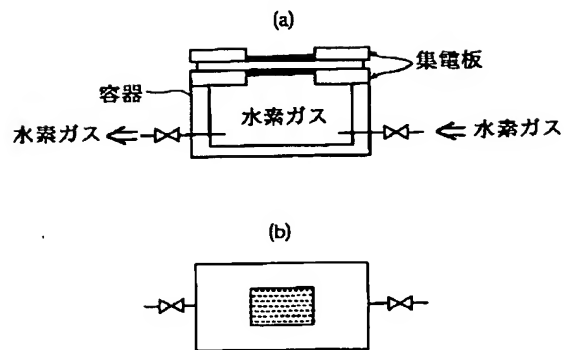
【図5】



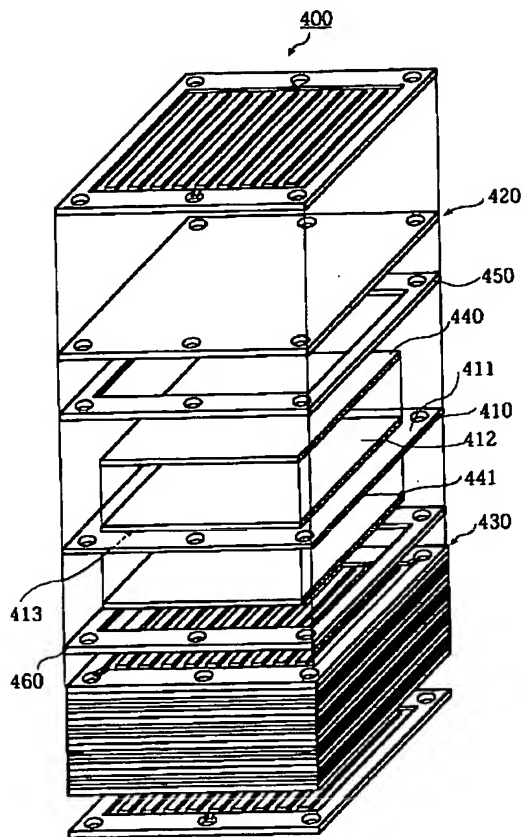
【図 7】



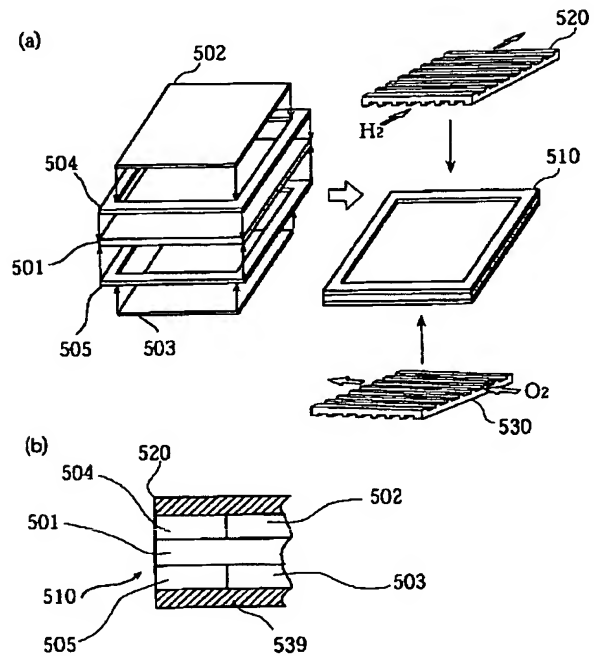
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 金子 実  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 濱田 陽  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 三宅 泰夫  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-305008

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-  
107020

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

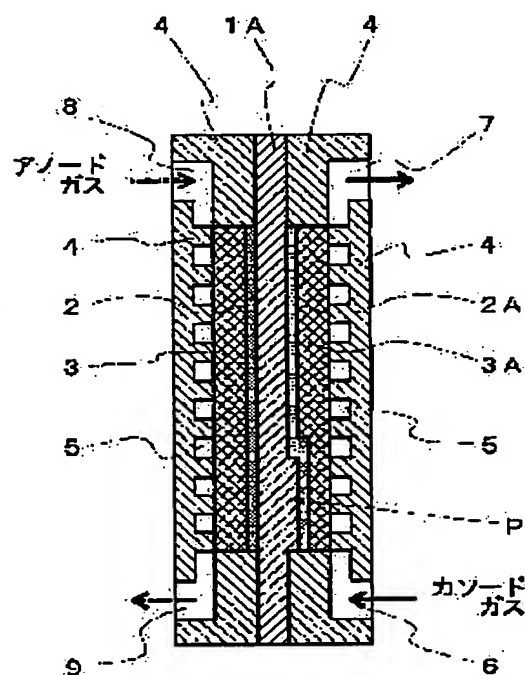
(22)Date of filing : 05.04.2001 (72)Inventor : KABASAWA AKIHIRO

## (54) SOLID POLYELECTROLYTIC FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable to effectively suppress the reduction of a film thickness due to compression creep of a solid polyelectrolyte membrane, and enable to stably operate for a long term.

**SOLUTION:** In a cell constituted so that electrodes 2, 2A and current collectors 3, 3A are arranged at both faces of the solid polymer electrolyte membrane 1A and the cell is pinched by a pair of separators 4 provided with a gas circulation groove 5, the film thickness of the region P in the vicinity of a cathode gas entrance 6 of the solid polyelectrolyte membrane 1A is formed thicker than the film thickness of other parts.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-305008

(P2002-305008A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02

8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

8/10

テームト<sup>®</sup> (参考)

P 5 H 0 2 6

E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-107020(P2001-107020)

(22) 出願日 平成13年4月5日 (2001. 4. 5)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 樺澤 明裕

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 CC03 CX04 CX05

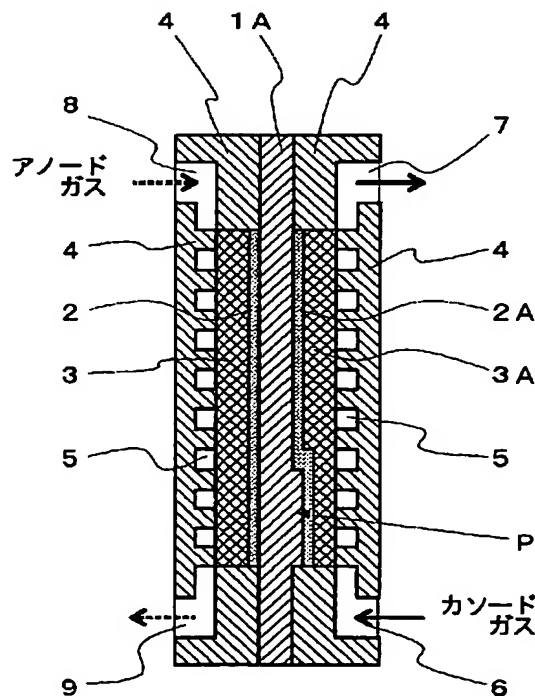
EE19 HH00 HH03

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質形燃料電池とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜の圧縮クリープによる膜厚の低下が効果的に抑制され、長期間安定して運転できるものとする。

【解決手段】 固体高分子電解質膜1Aの両面に電極2、2Aと集電体3、3Aを配し、ガス流通溝5を備えた一組のセパレータ4で挟持して構成されるセルにおいて、固体高分子電解質膜1Aのカソードガス入口6近傍の領域Pの膜厚を他の部分の膜厚より厚く形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜の両面に電極層を形成した膜・電極接合体と、該膜・電極接合体を挟持する一組のセパレータを備える固体高分子電解質形燃料電池で、前記のセパレータが、膜・電極接合体の側の面に、アノードガスあるいはカソードガスが流れるガス流通溝を有するものにおいて、

前記の固体高分子電解質膜の電極を形成した電極反応部の一部の領域の膜厚が、その他の部分の膜厚より厚く形成されていることを特徴とする固体高分子電解質形燃料電池。

【請求項 2】 膜厚が他の部分より厚く形成された前記の電極反応部の一部の領域が、アノード側の電極層に供給するアノードガスの入口部の近傍領域、カソード側の電極層に供給するカソードガスの入口部の近傍領域、および電極反応部の中央部の領域のうちの少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子電解質形燃料電池。

【請求項 3】 前記の固体高分子電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の膜よりなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体高分子電解質形燃料電池。

【請求項 4】 膜厚が均一な固体高分子電解質の膜の一部の領域に固体高分子電解質の溶液を塗布することによって、膜の一部の領域の膜厚がその他の部分の膜厚より厚い固体高分子電解質膜を作製し、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の固体高分子電解質形燃料電池を製造することを特徴とする固体高分子電解質形燃料電池の製造方法。

【請求項 5】 膜厚が均一な固体高分子電解質の膜の一部の領域への固体高分子電解質の溶液の塗布を、フォトレジストを用いて形成されたマスクにより塗布領域を定め行うことを特徴とする請求項 4 に記載の固体高分子電解質形燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 膜厚が均一な固体高分子電解質の膜の一部の領域へ塗布する固体高分子電解質の溶液に、塗布される固体高分子電解質の膜のイオン交換容量と異なるイオン交換容量を有する固体高分子電解質の溶液を用いることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の固体高分子電解質形燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質形燃料電池、特にその電解質膜の構成とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質形燃料電池（PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、電解質に高分子膜を用いる燃料電池で、出力密度が高い、電池寿命が長いなどの特徴を持つ。図 8 は、固体高分子電解質形

燃料電池の一般的なセルの基本構成を示す断面模式図である。図に見られるように、固体高分子電解質膜 1 の周辺部を除く領域、すなわち電極反応部に電極 2 と集電体 3 を配置し、周辺部においてガス流通溝 5 を備えたセパレータ 4 で挟持して単セルが構成されている。なお、集電体 3 はガス流通溝 5 に流れる反応ガスを電極 2 へ拡散する拡散層の役割も兼ねている。また、カソードガスは、セパレータ 4 の一端に備えられたカソードガス入口マニホールド 6 から導入され、集電体 3 の面に沿ってガス流通溝 5 を流れたのち、相対する他端に設置されたカソードガス出口マニホールド 7 から排出される。同様に、アノードガスはアノードガス入口マニホールド 8 から導入され、ガス流通溝 5 を流れたのち相対する他端に設置されたアノードガス出口マニホールド 9 から排出される。また、図 8 には示されていないが、セパレータ 4 の外面には発電に伴って生じる発熱を除去するための冷却水を流通させるための冷却水流通溝が設置されている。

【0003】 セルに組み込まれる固体高分子電解質膜は、図 8 のごとく厚さの均一な膜よりなるもののほか、例えば特開平 8-185881 号公報に開示されているものごとく、中央部の厚さを周辺部に比べて薄くしたもの、あるいは、特開 2000-100456 号公報、特開 2000-100456 号公報に開示されているものごとく、電極が形成された部分の厚さに比べて、セパレータで直接挟持する周辺部の厚さを厚くしたものが知られている。また、固体高分子電解質膜にはパーフルオロカーボンスルホン酸膜（例えば、米国デュボン社製、商品名ナフィオン膜）などが用いられており、挟持前の初期膜厚は、通常、30 ～ 200  $\mu\text{m}$  である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、固体高分子電解質形燃料電池の固体高分子電解質膜にはナフィオン膜等のパーフルオロカーボンスルホン酸膜が用いられているが、ナフィオンに代表されるパーフルオロ系電解質は、非架橋であるために耐熱性が低く、ガラス転移温度近傍でクリープするという性質がある。このため、パーフルオロ系電解質からなる固体高分子電解質膜に圧力を加え続けると、クリープを生じて、その膜厚が減少する。このクリープは膜内に水を十分に含んでいるほど生じ易く、温度が高いほど進行が早い。また、高い圧力が集中的に加わっているほど進行が早くなる。

【0005】 これに対して、固体高分子電解質形燃料電池では、電極と集電体との間、ならびに集電体とセパレータとの間の電氣的接触を良好に保つために、積層方向に一定圧力で占めつけて構成されており、固体高分子電解質膜は加圧圧縮された状態にある。さらに、固体高分子電解質膜は、プロトン導電性を維持するために飽和に含水されて使用され、加温した運転温度（室温～約 100  $^{\circ}\text{C}$ ）で使用されるためクリープが生じ易い条件下にあ



る。

【0006】このとき生じるクリープ変形量は、固体高分子電解質膜が曝される条件に依存するので、セル面内で一様ではなく、例えば温度の高い部分では変形量が大きくなって膜厚が薄くなる。膜厚が薄くなると、ガスのクロスリーク量、すなわち、アノードとカソードとの間のガスの漏洩量が増加するので、電池特性が低下することとなる。また、膜厚が薄くなった部分では膜の引張強度が低下するので、長時間運転を継続すると、アノードガスとカソードガスとの圧力差等によって膜厚の薄くなった部分が破損し、電池運転が不可能となる恐れがある。

【0007】これらの難点を解決するために、特開平6—333581号公報には、固体高分子電解質膜に加わる応力の集中を回避する構造として、固体高分子電解質膜の両面に電極を介して配される二つのセパレータのガス流通溝形成用のリブ部（凸状隔壁）の位置を互いにずらせて組み込む構造が開示されている。しかしながら、この構造においては、セパレータの加工に伴う寸法誤差や組立て時に生じる寸法誤差によって、相対するセパレータのリブ部（凸状隔壁）が局部的に対向して力を及ぼし、きわめて大きな応力集中を生じる恐れがある。また、特開平6—333582号公報には、同じく固体高分子電解質膜に加わる応力の集中を回避する構造として、固体高分子電解質膜の両面に適量に選定された厚さを持つスペーサを配してセパレータで挟持する構造が開示されている。この構造を用いれば、固体高分子電解質膜の電極反応部に加わる応力は相対的に低下するが、温度等の差によって圧縮クリープが電極反応部の一部で生じる場合には、必ずしも有効でない。

【0008】本発明は、上記のごとき従来技術の難点を考慮してなされたもので、固体高分子電解質膜の圧縮クリープによる局所的な膜厚の低下が効果的に抑制され、長期間にわたって安定して運転できる固体高分子電解質形燃料電池とその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明においては、

（1）固体高分子電解質膜の両面に電極層を形成した膜・電極接合体と、膜・電極接合体を挟持する一組のセパレータを備え、かつ、このセパレータが、膜・電極接合体の側の面に、アノードガスあるいはカソードガスが流れるガス流通用溝を有する固体高分子電解質形燃料電池において、上記の固体高分子電解質膜を、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂により形成し、この固体高分子電解質膜の電極を形成した電極反応部の一部の領域、例えば、アノード側の電極層に供給するアノードガスの入口部の近傍領域、カソード側の電極層に供給するカソードガスの入口部の近傍領域、および電極反応

部の中央部の領域のうちの少なくともいずれか一つ領域の膜厚を、その他の部分の膜厚より厚く形成することとする。

【0010】（2）また、膜厚が均一な固体高分子電解質の膜の一部の領域に、例えばフォトリソを用いて形成されたマスクにより塗布領域を定めて、固体高分子電解質の溶液を塗布することによって、膜の一部の領域の膜厚がその他の部分の膜厚より厚い固体高分子電解質膜を作製する方法を用いて、上記（1）の固体高分子電解質形燃料電池を製造することとする。

【0011】（3）さらに上記の（2）において、塗布する固体高分子電解質の溶液に、塗布される固体高分子電解質の膜のイオン交換容量と異なるイオン交換容量を有する固体高分子電解質の溶液を用いることとする。固体高分子電解質形燃料電池を上記（1）のごとく構成すれば、アノードガスの入口部の近傍領域やカソードガスの入口部の近傍領域等の、水素あるいは酸素の濃度が高く、電池反応が活発で、温度が上昇しやすい領域、あるいは、中央部分に位置し、相対的に温度が上昇する領域等の圧縮クリープ変形が起こしやすい領域の固体高分子電解質膜の膜厚が予め厚く形成されているので、圧縮クリープ変形を生じてもクロスリークを生じる恐れがなく、長時間運転が可能となる。

【0012】なお、膜厚を過度に厚くするとその部分の電気抵抗が増大して電池特性を低下させてしまうので、膜厚を厚くした領域の膜厚と通常の膜厚の薄い領域の膜厚との比は3以下に選定するのが望ましい。また、

（2）のごとき方法を用いれば、（1）のごとき固体高分子電解質形燃料電池を容易に製造することができる。

また、上記の（3）のごとくとし、膜のイオン交換容量より大きいイオン交換容量をもつ固体高分子電解質の溶液を塗布すれば、イオン交換能力を高くすることができ、膜のイオン交換容量より小さいイオン交換容量をもつ固体高分子電解質の溶液を塗布すれば、イオン交換能力は低くなるが機械的強度を向上することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面を用いて説明する。

＜実施例1＞図1は、本発明の固体高分子電解質形燃料電池の第1の実施例のセルの基本構成を示す断面模式図である。本実施例のセルの特徴は、固体高分子電解質膜1Aのカソードガス入口マニホールド6の近傍領域Pの膜厚が他の部分に比べて厚く形成され、かつ、この固体高分子電解質膜1Aの形状に対応して電極2Aと集電体3Aが配置されている点にある。

【0014】図2（a）は、本セルに組み込まれたカソード側のセパレータ4のアノード側より見た平面模式図、図2（b）は、本セルに組み込まれた固体高分子電解質膜1Aのアノード側より見た平面模式図である。図2（a）に見られるように、カソードガス入口マニホー

ルド6より供給されたカソードガスは、カソード側のセパレータ4の電極反応部10(図2(b)参照)に対応する領域に備えられたガス流通溝5の中を集電体3Aの面に沿ってジグザグに流れたのちカソードガス出口マニホールド7より排出される。この間、カソードガスは集電体3Aの内部を拡散して電極2Aへ到達し、電池反応に寄与する。一方、アノードガス入口マニホールド8より供給されたアノードガスはアノード側のセパレータのガス流通溝を流れたのちアノードガス出口マニホールド9より排出される。図1にも見られるように、電池反応の面内での均一度を高くするため、カソードガスとアノードガスを対向して流すよう構成するのが一般的である。本実施例を特徴づける固体高分子電解質膜1Aの膜厚の厚い領域Pは、図2(b)のごとく電極反応部10の一端に配置されている。この領域は、図2(a)と対比して見れば判るように、カソードガス入口マニホールド6の近傍にある。

【0015】本実施例のセルに組み込んだ固体高分子電解質膜は次の手順により作製した。まず、図3(a)に断面図を模式的に示したように、固体高分子電解質膜として用いる、膜厚が均一のナフィオン膜21の上に、膜厚を厚くしたい領域のみ打ち抜いたステンレス鋼製金属プレートよりなるマスク22を設置し、このマスク22の上から、上記の電解質膜と同じ種類の電解質溶液であるアルドリッチ社製のナフィオン溶液23を塗布した。ついで、ナフィオン溶液23の溶媒を揮発させたのち、マスク22を除去した。この手順により、図3(b)の断面図に見られるような、基準の厚さがsで、膜厚の厚い領域Pの厚さがtの固体高分子電解質膜1Aを得た。なお、本方法に用いるマスク22には、ステンレス鋼製金属プレートに替わってポリエチレンなどのプラスチックフィルムを用いてもよい。また、フォトレジストを用いてマスクを作製することも可能である。すなわち、この場合には、フォトレジストを電解質膜に塗布したのち、膜厚を厚くしたい領域にのみ光を照射し、続いて、現像液によって照射部分のフォトレジストを除去し、この後電解質溶液を塗布する方法を採ればよい。

【0016】<実施例2>図4は、本発明の固体高分子電解質形燃料電池の第2の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図である。本構成の特徴は、固体高分子電解質膜1Bのカソードガス入口マニホールドの近傍領域の両面P1およびP2に、他に比べて膜厚の厚い部分が備えられていることにある。

【0017】<実施例3>図5は、本発明の固体高分子電解質形燃料電池の第3の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図である。本構成の特徴は、固体高分子電解質膜1Cのカソードガス入口マニホールドの近傍領域P1とアノードガス入口マニホールドの近傍領域P3に、他に比べて膜厚の厚い部分が備えられていることにある。

【0018】<実施例4>図6は、本発明の固体高分子電解質形燃料電池の第4の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図である。本構成も、第3の実施例と同様に、固体高分子電解質膜1Dのカソードガス入口マニホールドの近傍領域とアノードガス入口マニホールドの近傍領域に、他に比べて膜厚の厚い部分が備えられている。本構成の特徴は、アノードガス入口マニホールドの近傍領域の膜厚の厚い部分P4がカソードガス入口マニホールドの近傍領域の膜厚の厚い部分P1と同一面に備えられていることにある。

【0019】<実施例5>図7は、本発明の固体高分子電解質形燃料電池の第5の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図である。本構成の特徴は、固体高分子電解質膜1Eの電極反応部の中央部の領域P5に、他に比べて膜厚の厚い部分が備えられていることにある。

【0020】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、

(1) 請求項1、さらには請求項2、3のごとく固体高分子電解質形燃料電池を構成することとしたので、固体高分子電解質膜の圧縮クリープによる局所的な膜厚の低下が効果的に抑制され、長期間にわたって安定して運転できる固体高分子電解質形燃料電池が得られることとなった。

【0021】(2) また、請求項4、さらには請求項5、6のごとき方法を用いることとしたので、上記の(1)のごとき優れた特性を備えた固体高分子電解質形燃料電池が容易に製作できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体高分子電解質形燃料電池の第1の実施例のセルの基本構成を示す断面模式図

【図2】(a)は第1の実施例のセルに組み込まれたカソード側のセパレータ4をアノード側より見た平面模式図、(b)は固体高分子電解質膜1Aをアノード側より見た平面模式図

【図3】第1の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の製造方法を示す模式断面図

【図4】第2の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図

【図5】第3の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図

【図6】第4の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図

【図7】第5の実施例のセルに組み込まれた固体高分子電解質膜の断面模式図

【図8】固体高分子電解質形燃料電池の一般的なセルの基本構成を示す断面模式図

【符号の説明】

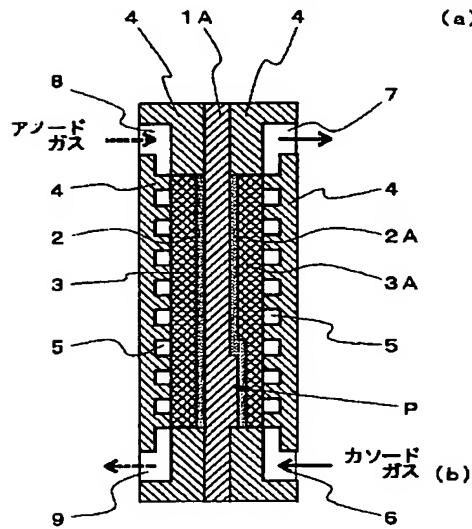
1A 固体高分子電解質膜

1B, 1C, 1D, 1E 固体高分子電解質膜

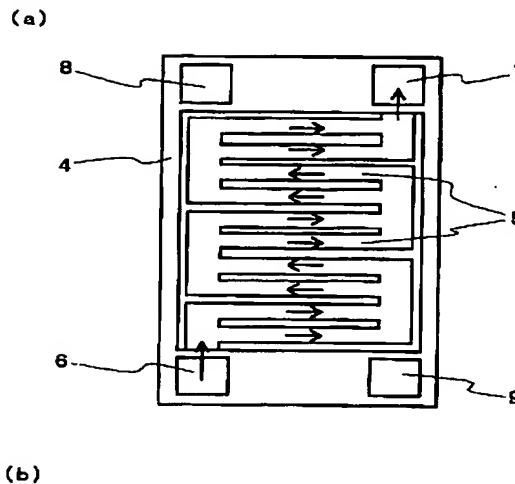
- 2 A 電極  
 3 A 集電体  
 4 セパレータ  
 5 ガス流通溝  
 6 カソードガス入口マニホールド  
 7 カソードガス出口マニホールド

- 8 アノードガス入口マニホールド  
 9 アノードガス出口マニホールド  
 10 電極反応部  
 21 ナフィオン膜  
 22 マスク  
 23 ナフィオン溶液

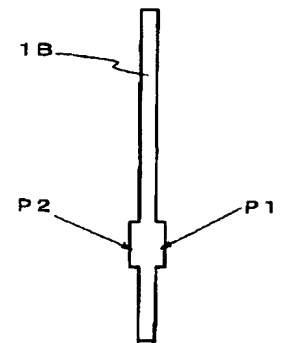
【図1】



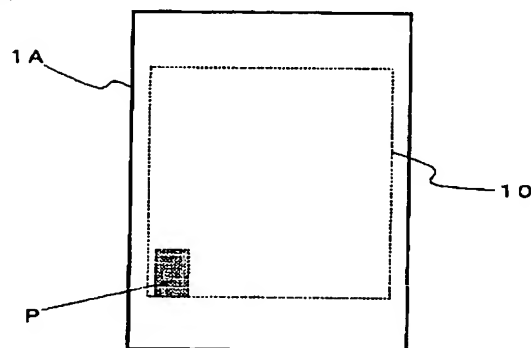
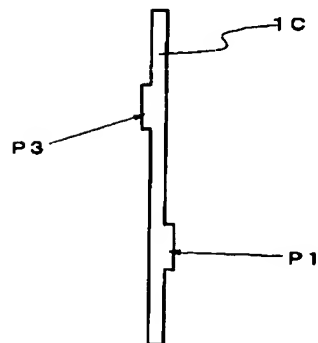
【図2】



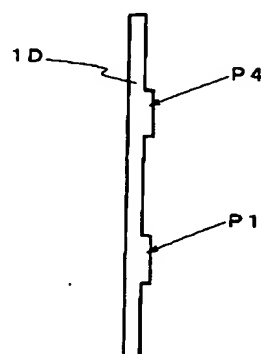
【図4】



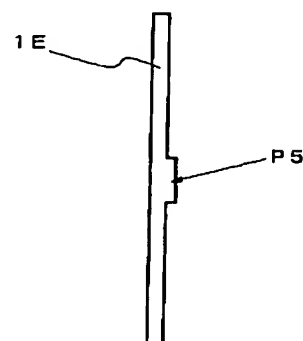
【図5】



【図6】

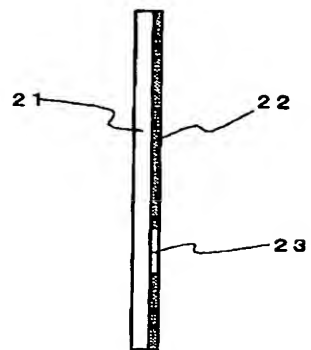


【図7】

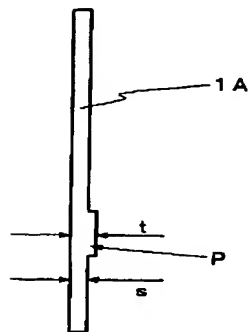


【図 3】

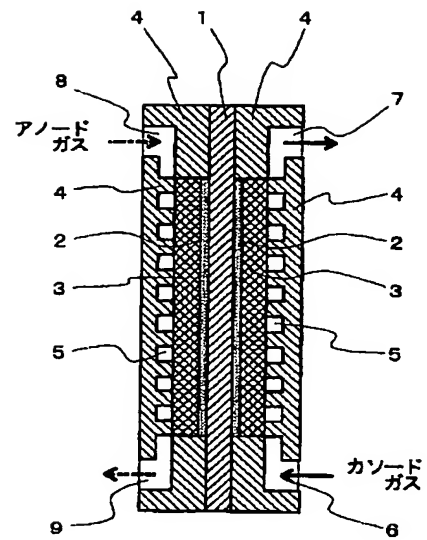
(a)



(b)



【図 8】



**FUEL CELL**

**Publication number:** JP2004087491  
**Publication date:** 2004-03-18  
**Inventor:** SHIBATA KIICHI; KUSAKABE HIROKI; HADO KAZUHITO; HASE NOBUNORI; TAKEGUCHI SHINSUKE; OBARA HIDEO; MATSUMOTO TOSHIHIRO;  
KONAKAWA KATSUZO; URATA TAKAYUKI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01M4/86; H01M3/02; H01M3/10; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10  
- **europaean:**  
**Application number:** JP20030288649 20030807  
**Priority number(s):** JP20030288649 20030807; JP20020230538 20020807

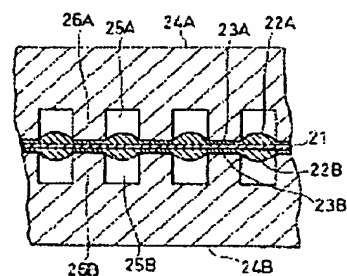
**Report a data error here**

**Abstract of JP2004087491**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell in which the shape of the gas diffusion layer and dimensions of the gas passage are optimized and a reaction gas is supplied uniformly to the catalyst of the catalyst layer, and the surplus water generated can be promptly discharged and which has a high discharge performance and reliability.

**SOLUTION:** In the fuel cell, the gas diffusion layer of MEA is made to protrude in the gas passage of the separator plate and the gas passage in the separator plate has sufficient width and depth for the gas diffusion layer to protrude, and the width of the ribs between the gas passages is made narrow.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-87491

(P2004-87491A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/86

H O 1 M 4/86

M

5 H O 1 8

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/02

E

5 H O 2 6

H O 1 M 8/10

H O 1 M 8/02

R

H O 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-288649 (P2003-288649)  
 (22) 出願日 平成15年8月7日 (2003.8.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-230538 (P2002-230538)  
 (32) 優先日 平成14年8月7日 (2002.8.7)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 真一  
 (72) 発明者 柴田 礎一  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 日下部 弘樹  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

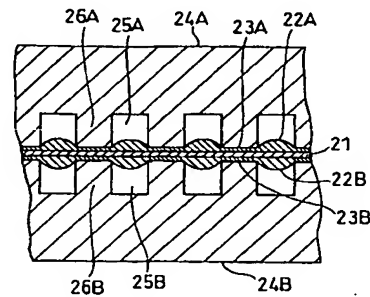
(54) 【発明の名称】 燃料電池

## (57) 【要約】

【課題】 ガス拡散層の性状およびガス流路の寸法を最適化して、触媒層中の触媒に均一に反応ガスを供給し、かつ生成された余剰水を速やかに排出することができ、高い放電性能と信頼性を持つ燃料電池を提供する。

【解決手段】 セパレータ板のガス流路内にMEAのガス拡散層が突出した状態とし、かつセパレータ板のガス流路が、ガス拡散層が突出するのに十分な幅と深さを有し、ガス流路間のリアの幅を狭くした燃料電池。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】、

高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟む一対の電極、および前記電極の外側に配置され、前記電極に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備し、前記電極が触媒層およびガス拡散層からなり、前記ガス拡散層は前記セパレータ板に直に接する表面Aと前記ガス流路に臨む表面Bとを有し、表面Aを有する部分の気孔率が表面Bを有する部分の気孔率よりも低く、かつ表面Bが前記ガス流路内へ突出している燃料電池。

## 【請求項2】

前記ガス拡散層の表面Aを有する部分の気孔率と表面Bを有する部分の気孔率との比が0.20～0.85である請求項1記載の燃料電池。 10

## 【請求項3】

前記ガス拡散層の表面Bが前記ガス流路内へ0.10～0.25mm突出している請求項1または2記載の燃料電池。

## 【請求項4】

前記ガス流路は、その幅が1.0～2.0mm、深さが1.0～2.0mmであり、前記ガス流路間に形成されるリップの幅が0.5～1.0mmである請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールもしくは化石燃料からの改質水素、またはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を直接用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、とくに固体高分子を電解質に用いた燃料電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般的に高分子電解質型燃料電池の電極は、高分子電解質膜に接する触媒層、および触媒層の外側に配されたガス拡散層からなる。このガス拡散層は、主に次の三つの機能を持っている。その第一は、ガス拡散層のさらに外面に形成されたガス流路から触媒層中の触媒へ均一に燃料ガスまたは酸化剤ガスなどの反応ガスを供給するために、反応ガスを拡散する機能である。第二は、触媒層で反応により生成した水を速やかにガス流路に排出する機能である。第三は、反応に必要な、または生成される電子を導電する機能である。従って、それぞれ高い反応ガス透過性、水透過性、および電子導電性が必要となる。

30

## 【0003】

従来一般的な技術として、ガス透過能は、ガス拡散層を多孔質構造とすること、水透過能は、フッ素樹脂で代表とされる水性の高分子などをガス拡散層中に分散し、水の詰まり（フラッディング）を抑制すること、電子導電性は、カーボン繊維や金属繊維、炭素微粉末などの電子導電性材料でガス拡散層を構成することによってそれぞれ行われてきた。

## 【0004】

40

従来ガス拡散層は、上記の3つの機能を持つ材料として、カーボンペーパーが用いられてきた。しかしながら、ガス拡散層にカーボンペーパーを用いた燃料電池では、燃料ガスおよび酸化剤ガスの相対湿度が98%以上になると、フラッディングによる電圧の低下が起こり、安定した動作が不可能であった。これは、カーボンペーパーが高いガス拡散能を持つため、セパレータ板のガス流路間のリップの下を潜って反応ガスが流れる伏流の割合が多くなり、反応ガスの圧損が低下し、水透過能が低下するために引き起こされる。したがって、反応ガスの流量を増やし、反応ガスの圧損を高くすることで、安定した動作は可能となる。しかし、そうすると燃料電池の効率が低下してしまう。

## 【0005】

カーボン不織布をガス拡散層に用いた燃料電池では、燃料ガスおよび酸化剤ガスの相対 50

湿度が98%以上であっても安定した動作が可能である。しかし、カーボンペーパーを用いた燃料電池に比べ、電圧が低下する。供給するガスの加湿度合いを高くしてもフレッディングに強い理由は、燃料電池を組み立てた状態では締結圧がかかることで、カーボン不織布が全体的に押しつぶされるため、カーボン不織布のガス透過能が低下し、伏流の割合が少なくなり、高い圧損が得られるためである。しかしながら、ガス透過能が低下するために、燃料電池の放電性能も低下してしまう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、これら上記した従来の課題を解決するもので、ガス拡散層内でのガスの拡散性および余剰水の透過性を確保する燃料電池用電極を提供することを目的とする。

本発明は、ガス拡散に必要なガス拡散層の気孔率を確保することおよび伏流の割合を減少させることを両立させ、特に高加湿状態での発電において放電性能および安定性の高い燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の燃料電池は、高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟む一対の電極、および前記電極の外側に配置され、前記電極に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備し、前記電極が触媒層およびガス拡散層からなり、前記ガス拡散層は前記セパレータ板に直に接する表面Aと前記ガス流路に臨む表面Bとを有し、表面Aを有する部分の気孔率が表面Bを有する部分の気孔率よりも低く、かつ表面Bが前記ガス流路内へ突出している。

【0008】

本発明による燃料電池においては、ガス流路に対向するガス拡散層、すなわち表面Bを有する部分の気孔率を保持しながら、ガス流路間に形成されるリップに対応する部分、即ち表面Aを有する部分ではガス拡散層を圧縮等の方法により気孔率を下げ、ガス拡散能を低下させることで伏流の割合を減少させる。これにより、電池性能と安定性に優れた燃料電池を提供することができる。

さらに、ガス流路内にガス拡散層の一部が膨出ないし垂れ込んだ状態となり、表面Bがガス流路内へ突出した形状を呈する。このような形状とすることで、ガス流路内を流れる反応ガスとガス拡散層が接する面積が増大する。このため、ガス拡散層内に反応ガスが容易に侵入することができ、ガス拡散能力が向上する。これにより、電池性能に優れた燃料電池を提供することができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ガス拡散層およびガス流路の寸法を最適化することによって、触媒層中の触媒に均一に反応ガスを供給し、かつ生成された余剰水を速やかに排出することが可能となり、高い放電性能と信頼性を持つ燃料電池を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の燃料電池においては、電極のガス拡散層は、セパレータ板に直に接する表面Aとセパレータ板のガス流路に面する表面Bとを有し、表面Aを有する部分の気孔率が表面Bを有する部分の気孔率よりも低く、かつ表面Bが前記ガス流路内へ突出している。これにより、ガス拡散層の表面Bを有する部分の気孔率を保持しながら、表面Aを有する部分のガス透過能を下げるができる。

【0011】

次に、ガス拡散層の気孔率に関してより詳しく説明する。

表面Aを有する部分の気孔率については、これをほぼ0%とすることで伏流を無くすることが可能となる。しかし、そのようにすると、電極表面の全面積中表面Aの占める割合は大きいので、表面Aの下にある電極における反応が反応ガスの欠乏により起こらなくなる

10

20

30

40

50



。そうすると、電池の発電性能が著しく低下してしまう。一方、表面 A を有する部分の気孔率が表面 B を有する部分の気孔率に近づくに従って、伏流の割合が大きくなり、ガス流路を流れる反応ガスの流量が少なくなって耐フラッディング性能が低下する。

#### 【0012】

本発明者らは、以下の実施例で説明するように、ガス拡散層の気孔率について様々な実験を行った結果、表面 A を有する部分の気孔率  $\alpha$  と表面 B を有する部分の気孔率  $\beta$  との比  $\alpha/\beta$  が 0.20 ~ 0.85 の範囲であるとき、燃料電池が安定かつ高効率で作動することを見いだした。この比  $\alpha/\beta$  は 0.4 ~ 0.5 であることがより好ましい。

#### 【0013】

セパレータ板のガス流路内へ突出しているガス拡散層の表面 B の部分の断面形状が円弧形状である場合、ガスの流路内を流れる反応ガスとガス拡散層が接する面積を増大させることができる。これにより、ガス拡散層内への反応ガスの拡散が容易になる効果がある。ガス拡散層のガス流路内へ突出する量は、小さすぎると効果が現れず、大きすぎるとガス流路の断面積を狭めてしまうことになる。ガス拡散層のガス流路内へ突出する量は、0.10 ~ 0.25 mm のときにガスの拡散性が良くなる結果が得られる。

#### 【0014】

ガス拡散層がガス流路内へ突出した状態にする場合、ガス流路の断面積が極端に狭くなると、反応ガスの圧損が急激に上昇するため、燃料電池の構成材の強度上問題となる。一方、伏流の割合が減少すること、セパレータ板のリップに接する部分の電極反応が起こりにくくなり、電池性能が低下してしまう。これらのことから、ガス拡散層がガス流路内へ突出した状態にする場合のガス流路は、一定以上の断面積を持つ必要があり、かつリップの幅は狭い方が望ましい。

#### 【0015】

以上の観点から、セパレータ板のガス流路は、幅が 1.0 mm ~ 2.0 mm、深さが 1.0 mm ~ 2.0 mm であり、リップの幅が 0.5 mm ~ 1.0 mm とすることが好ましい。ガス流路の寸法をこのようにすることで、ガス拡散層がガス流路内へ突出することによるガス流路の断面積の変化およびリップの下での反応面積の減少の影響を無視できるようになる。

#### 【0016】

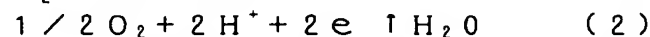
以下、本発明の実施の形態を説明する。

図 1 は一般的な高分子電解質型燃料電池の要部の構成を示す。1 は高分子電解質膜を表す。高分子電解質膜 1 の外面に触媒層 2 A、2 B が配置され、さらにその外面にガス拡散層 3 A、3 B が配置されている。これらの外面には、セパレータ板 4 A、4 B が配置される。セパレータ板 4 A、4 B は、それぞれガス流路 5 A、5 B を有する。6 A、6 B は、ガス流路とガス流路との間に形成されたリップを表す。

#### 【0017】

電極反応は触媒層 2 A および 2 B の触媒表面で起こる。アノード反応ガスは、例えばセパレータ板 4 A に形成されたガス流路 5 A からガス拡散層 3 A を通り触媒層 2 A へ、カソード反応ガスは、セパレータ板 4 B のガス流路 5 B からガス拡散層 3 B を通り触媒層 2 B へそれぞれ供給される。アノード触媒層 2 A では、式 (1) の反応が起こり、カソード触媒層 2 B では、式 (2) の反応が起こり、全体として式 (3) となる。

#### 【0018】



#### 【0019】

この反応により起電力が得られ、その電気エネルギーにより発電がなされる。同時に水の生成がカソード触媒層 2 B で起こる。また、起電反応の際、アノード触媒層 2 A で生じた  $\text{H}^+$  は高分子電解質膜 1 中を移動しカソード触媒層 2 B へ至る。

#### 【0020】

10

20

30

40

50

この $H^+$ イオンが移動する際、 $H^+$ イオン1個当たり5～20個の $H_2O$ 分子を同伴して移動する。高分子電解質膜は、十分な水が存在して初めて $H^+$ イオンの高い導電性を発揮する性質がある。したがって、高分子電解質膜中を移動する $H^+$ イオンに同伴して水が移動するため、不足する水を常に供給する必要がある。

この水は、水蒸気として、セパレータ板における反応ガスの入り口側マニホールド孔からガス流路5A、5Bを経てガス拡散層3A、3Bを通り高分子電解質膜へ供給される。また、カソードの触媒層内で生成された水のうち、高分子電解質膜が必要としない余剰水は、ガス拡散層3Aおよび3Bを通り、セパレータ板のガス流路5A、5Bを経て出口側マニホールド孔から排出される。

#### 【0021】

このように、燃料電池では、水の出入りの多いガス拡散層3A及び3Bのガス拡散能および余剰水の排出能を確保することが重要であり、長期信頼性の点からも余剰水を速やかに排出できるように設計する必要がある。このような余剰水は、反応ガスに押し出される形でガス流路5A及び5Bやガス拡散層3A及び3Bの中を移動するため、余剰水の排水能を高めるためには、反応ガスの圧損を高く維持する必要がある。しかしながら、ガス流路とガス流路との間のリップ6Aおよび6Bに接しているガス拡散層のガス透過能が高いと、図2に示すように、リップの下をガスが潜り抜ける伏流の割合が大きくなるため、反応ガスの圧損が低下してしまう。

#### 【0022】

図2はアノード側セパレータ板14の正面図である。一点鎖線13で囲まれた部分にアノードが配置される。燃料ガスの入り口側マニホールド孔10aから供給される燃料ガスは、マニホールド孔10aと出口側マニホールド孔10bとを連絡するガス流路15をとりマニホールド孔10bから排出される。図の矢印16は、流路15をとおるガスの流れを表し、矢印17は、セパレータ板に接している電極のガス拡散層を流れる伏流を表す。図ではガス流路は1本の溝で構成されているが、並行する複数の溝によってガス流路を形成する場合もある。

11aおよび11bは、それぞれ酸化剤ガスの入り口側マニホールド孔および出口側マニホールド孔であり、12aおよび12bは、それぞれ冷却水の入り口側マニホールド孔および出口側マニホールド孔である。

#### 【0023】

本発明では、セパレータ板のガス流路間に形成されるリップに接するガス拡散層を圧縮してガス拡散能を減少させ、反応ガスの伏流の割合を減少させると共に、ガス拡散層のガス流路に臨む部分はガス流路内へ突出させることでガス拡散層の気孔率を高い状態に保ち、ガス拡散能の低下を起こさないようにする。このようにして、電極中で余剰とされる水が排出できるようにする。これによって、電極中で水詰まりが起こらず、フラディンクを招くことがなく、ガス拡散性の低下をも引き起こすことのない、放電特性および信頼性の高い燃料電池を提供することができる。このように本発明のガス拡散層を用いることによって、放電特性および信頼性の高い燃料電池を提供することができる。

#### 【0024】

ここで、ガス拡散層の気孔率とは、比表面積・細孔分布測定装置（（株）島津製作所製 トライスター3000）を用いて窒素ガスにより測定した未圧縮状態のガス拡散層中の全細孔体積と、このガス拡散層の見かけ体積との比である。また、ガス拡散層の圧縮後の気孔率は、ガス拡散層の真体積が一定であるとの仮定のうえで、圧縮前後の厚み変化により計算したものである。

#### 【0025】

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳しく説明する。ここに用いる構造図は理解を容易にするためのものであって、各要素の相対的なサイズや位置関係は必ずしも正確ではない。

#### 【0026】

《実施の形態1》

10

20

30

40

50

図3は本実施の形態にかかる単電池の要部の断面図である。24Aはアノード側セパレータ板であり、アノードと対向する面には、溝で構成されたガス流路25Aを有する。24Bはカソード側セパレータ板であり、同様にカソードと対向する面にはガス流路25Bを有する。これらのセパレータ板24Aおよび24Bのガス流路25Aおよび25Bは、不可避な部分を除いて、それぞれ対向する位置に配置されている。ガス流路25A間および25B間にはそれぞれリブ26Aおよび26Bが形成される。

【0027】

これら2枚のセパレータ板間に挟まれる電解質膜電極接合体(MEA)は、高分子電解質膜21および高分子電解質膜を挟む一対の電極、すなわちアノードおよびカソードを具備する。電極は、いずれも高分子電解質膜に接する触媒層とその外側に配されるガス拡散層からなる。以下の図面においては、電極はいずれも一層のみで表している。そして、電極の圧縮される部分や、突出する部分は、主としてガス拡散層のみである。

【0028】

セパレータ板のガス流路の幅、深さ、および流路間のリブの幅を適切に設定するとともにセルの締結圧を調節することにより、電極のガス流路に臨む部分22Aおよび22Bのガス拡散層をガス流路25Aおよび25B内へ突出させ、一方リブ26Aと26Bで挟まれる電極部分23Aおよび23Bのガス拡散層を圧縮することができる。

このような構成によれば、ガス拡散層のガス流路に臨む部分は、良好なガスの拡散性および水分の透過性を保持し、しかもガスの伏流を軽減することができる。

【0029】

《実施の形態2》

図4は本実施の形態に係るガス拡散層の要部の断面図であり、図5は同ガス拡散層を用いた単電池の断面図である。

ガス拡散層を構成するカーボン不織布などを、あらかじめ対応するセパレータ板でプレスすることにより、ガス流路と対応した形状の未圧縮部31と残余の圧縮部32を形成する。圧縮部32の表面には凹部33が形成される。このような加工をしたガス拡散層を組み合わせたMEAをセパレータ板で挟み、ガス拡散層の圧縮部32の凹部33に、セパレータ板のリブがはまるように単電池を組み立てる。

【0030】

図5はそのような単電池を示す。高分子電解質膜41を挟む一対の電極、すなわちアノードおよびカソードは、前記ガス拡散層の凹部33を有する面とは反対側に触媒層が形成されてつくられている。アノードは、ガス拡散層の圧縮部を有する部分43Aがセパレータ板44Aのリブ46Aに接し、ガス拡散層の未圧縮部を有する部分42Aがガス流路45A内へ突出している。同様に、カソードは、ガス拡散層の圧縮部を有する部分43Bがセパレータ板44Bのリブ46Bに接し、ガス拡散層の未圧縮部を有する部分42Bがガス流路45B内へ突出している。

【0031】

以上の実施の形態においては、MEAをアノード側セパレータ板とカソード側セパレータ板で挟んだ構成の単電池を示した。燃料電池は、多数の単電池を積層してセルスタックとして用いるのが普通である。そのようなセルスタックでは、MEA間には、一方の面に燃料ガスの流路を形成し、他方の面に酸化剤ガスの流路を形成したアノード側セパレータ板とカソード側セパレータ板とを兼ねる単一のセパレータ板が挿入される。また、1〜3セル毎に冷却部が設けられる。冷却部は、背面に冷却水の流路を形成したアノード側セパレータ板とカソード側セパレータ板とを冷却水の流路を向き合うように組み合わせた複合セパレータ板で構成される。

以下実施例を説明する。

【実施例1】

【0032】

まず、触媒層を有する電極の作製方法を説明する。

アセチレンブラック粉末に、平均粒径が約30Åの白金粒子を25重量%担持した。こ

10

20

30

40

50

れを電極の触媒とした。この触媒粉末のイソプロパノール分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を混合し、触媒ペーストとした。

一方、外寸 $16\text{ cm} \times 16\text{ cm}$ 、厚み $0.36\text{ mm}$ 、気孔率 $74\%$ のカーボン不織布（東レ（株）製、TGP-H-120）を、フッ素樹脂の水性ディスパーション（ダイキン工業（株）製、ネオフロンND1）に含浸した後、乾燥し、 $400^\circ\text{C}$ で30分間加熱すること、水性を与えた。このカーボン不織布の一方の面に、触媒ペーストをスクリーン印刷法をもちいて塗布することにより触媒層を形成した。このとき、触媒層の一部は、カーボン不織布の中に埋まり込んでいた。このようにして触媒層とカーボン不織布とからなる一対の電極を作製した。電極中に含まれる白金量は $0.5\text{ mg/cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は $1.2\text{ mg/cm}^2$ となるようにした。

10

#### 【0033】

次に、外寸が $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ のプロトン伝導性高分子電解質膜の裏表両面に、前記一対の電極を触媒層が電解質膜に接するようにホットプレスで接合し、これを電解質膜電極接合体（MEA）とした。ここでは、プロトン伝導性高分子電解質膜として、パーフルオロカーボンスルホン酸を $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化したものを用いた。以上の材料、条件で作製したMEAをMEA-1とする。

#### 【0034】

次に、導電性セパレータ板について説明する。

まず、平均粒径が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末50重量部、平均直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、平均長 $0.5\text{ mm}$ の繊維状グラファイト30重量部、および熱硬化性フェノール樹脂20重量部を押し出し混練機で混練した。この混練物をガス流路用溝、冷却水流路用溝およびマニホールド孔を成形するための加工を施した金型に投入し、ホットプレスした。ホットプレスの条件は、金型温度 $150^\circ\text{C}$ 、圧力 $100\text{ kgf/cm}^2$ で10分間とした。得られたセパレータ板は、外寸が $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 、厚みが $3.0\text{ mm}$ 、ガス流路および冷却水流路の幅が $1.0\text{ mm}$ 、深さが $1.0\text{ mm}$ 、流路間のリブの幅が $1.0\text{ mm}$ であった。

20

#### 【0035】

上記のアノード側セパレータ板およびカソード側セパレータ板でMEAシートを挟んで単電池を組み立てた。この単電池を用いた電池スタックは、後述のようにして締結される。本実施例では、ガス拡散層を構成する前記のカーボン不織布は、セパレータ板のリブに接する部分の厚みが $0.11\text{ mm}$ となるように締結された。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は $14.9\%$ となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は $0.2$ となった。こうして図3に示すような単電池を作製した。電極のカーボン不織布がガス流路内へ突出している量は最大 $0.25\text{ mm}$ であった。

30

#### 【実施例2】

#### 【0036】

実施例1と同様にして、外寸が $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 、厚みが $3.0\text{ mm}$ 、ガス流路および冷却水流路の幅が $2.0\text{ mm}$ 、深さが $2.0\text{ mm}$ 、リブ幅が $0.5\text{ mm}$ のセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-1のシートを挟み、リブに接する部分のカーボン不織布の厚みが $0.11\text{ mm}$ となるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は $14.9\%$ となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は $0.2$ となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は最大 $0.25\text{ mm}$ であり、図3に近い断面形状となった。

40

#### 【実施例3】

#### 【0037】

実施例1と同様にして、外寸が $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 、厚みが $3.0\text{ mm}$ 、ガス流路および冷却水流路の幅が $1.0\text{ mm}$ 、深さが $1.0\text{ mm}$ 、リブ幅が $1.0\text{ mm}$ のセパレータ板を作製した。前記のセパレータ板2枚で、MEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリブに接する部分のカーボン不織布の厚みが $0.25\text{ mm}$ となるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は $62.6\%$ となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は $0.85$ となった。これにより、カーボン不織布がガス

50

流路内へ突出し、その量は最大0.11mmであり、図3に近い断面形状となった。

【実施例4】

【0038】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リップ幅が0.5mmのセパレータ板を作製した。前記のセパレータ板2枚で、MEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリップに接する部分のカーボン不織布の厚みが0.25mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は62.6%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.85となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は最大0.11mmであり、図3に近い断面形状となった。

10

【実施例5】

【0039】

外寸16cm×16cm、厚み0.36mm、気孔率90%のカーボン不織布（東レ（株）製、TGP-H-120）を用いた他は実施例1と同様にしてMEAを作製した。このMEAをMEA-2とする。

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が2.0mm、深さが2.0mm、リップの幅が0.5mmのセパレータ板を作製した。前記のセパレータ板2枚で、MEA-2のシートを挟み、セパレータ板のリップに接する部分のカーボン不織布の厚みが0.11mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は67.3%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.75となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は最大0.25mmであり、図3に近い断面形状となった。

20

【実施例6】

【0040】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リップの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。

次に、触媒層を有する電極の作製方法を説明する。まず、アセチレンブラック粉末に、平均粒径が約30Åの白金粒子を25重量%担持した。この触媒粉末のイソプロパノール分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を混合し、触媒ペーストとした。

30

【0041】

一方、ガス拡散層の基材として、太さ約10μm、長さ約5mmに切断したポリアクリロニトリル繊維を水に分散させ、これを抄紙してシートを作製した。次いで、エタノールにて濃度40重量%に希釈したフェノール樹脂溶液に、前記のシートを含浸させ、約100℃で10分間乾燥させて樹脂を硬化させた。これを窒素雰囲気下2000℃で24時間加熱し黒鉛化させ、厚み0.2mm、気孔率80%のカーボンペーパーを得た。次に、水剤の水性ディスパーション（ダイキン工業（株）製ネオフロンND1）と水とを重量比1:10の割合で混合した希釈液に、前記のカーボンペーパーを浸漬した後、約60℃で1時間乾燥させた。さらに、アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とを重量比3:1の割合で分散させた水分散液を調製し、これをドクターブレードを用いて前記処理後のカーボンペーパー上に塗工して水層を形成した。これを約60℃で1時間乾燥させた後、約380℃で15分間焼成した。このカーボンペーパーを外寸が16cm×16cmとなるように切断した。

40

【0042】

上記のカーボンペーパーに対応するセパレータ板のガス流路側の面とが接するように重ね合わせ、接触している面積当たり100kg/cm<sup>2</sup>の加圧力をかけることで、セパレータ板のリップに当たっている部分のカーボンペーパーを潰し、図4に示すように、深さ0.1mmの溝33を形成した。これにより、カーボンペーパーの圧縮された部分の気孔率は60.0%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.75と

50

なった。このカーボンペーパーのもう一方の面、すなわち 水層を有する面に、触媒ペー  
ストをスクリーン印刷法を用いて塗布して触媒層を形成した。このとき、触媒層の一部は  
、カーボンペーパーの中に埋まり込んでいた。このようにして触媒層とカーボンペー  
パーとからなる一対の電極を作製した。電極中に含まれる白金量は  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ 、パー  
フルオロカーボンスルホン酸の量は  $1.2 \text{ mg/cm}^2$  となるようにした。

#### 【0043】

次に、外寸が  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$  のプロトン伝導性高分子電解質膜の裏表両面に、一対  
の電極を触媒層が電解質膜に接するようにホットプレスで接合し、これをMEAとした。  
高分子電解質膜は、実施例1と同じものを用いた。このMEAをMEA-3とする。

前記のセパレータ板2枚でMEA-3のシートを挟んで図5のような単電池を構成した  
。締結圧は単位面積当たり  $15 \text{ kgf/cm}^2$  とした。なお、セパレータ板のリブとMEA  
Aのガス拡散層の圧縮部分とが一致するようにした。

#### 【実施例7】

#### 【0044】

実施例6と同様の材料、手順により、深さ  $0.05 \text{ mm}$  の溝を持つカーボンペーパーを  
作製した。これにより、カーボンペーパーの圧縮された部分の気孔率は  $20.0\%$  となり  
、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は  $0.25$  となった。このカーボ  
ンペーパーを用いて、実施例6と同様の材料、手順によりMEAを作製した。このMEA  
をMEA-4とする。

#### 【0045】

実施例1と同様にして、外寸が  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 、厚みが  $3.0 \text{ mm}$ 、ガス流路およ  
び冷却水流路の幅が  $1.0 \text{ mm}$ 、深さが  $1.0 \text{ mm}$ 、リブの幅が  $1.0 \text{ mm}$  のセパレータ  
板を作製した。前記のセパレータ板2枚で、MEA-4のシートを挟んで図5のような単  
電池を構成した。締結圧は単位面積当たり  $15 \text{ kgf/cm}^2$  とした。セパレータ板のリ  
ブとMEAのガス拡散層の圧縮部分とが一致するようにした。

#### 【実施例8】

#### 【0046】

カーボンペーパーを作製するときの芯材であるポリアクリルニトリル繊維の径を  $15 \mu\text{m}$   
のものに変えて、実施例6と同様の手順により、圧縮前の気孔率が  $70\%$  である溝付き  
のカーボンペーパーを作製した。このときの溝の深さは  $0.10 \text{ mm}$  であり、圧縮された  
部分の気孔率は  $40.0\%$  となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比  
は  $0.57$  となった。このカーボンペーパーを用いて、実施例6と同様の材料、手順によ  
りMEAを作製した。このMEAをMEA-5とする。

#### 【0047】

実施例1と同様にして、外寸が  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 、厚みが  $3.0 \text{ mm}$ 、ガス流路およ  
び冷却水流路の幅が  $1.0 \text{ mm}$ 、深さが  $1.0 \text{ mm}$ 、リブの幅が  $1.0 \text{ mm}$  のセパレータ  
板を作製した。前記のセパレータ板2枚で、MEA-5のシートを挟んで図5のような単  
電池を構成した。締結圧は単位面積当たり  $15 \text{ kgf/cm}^2$  とした。セパレータ板のリ  
ブとMEAのガス拡散層の圧縮部分とが一致するようにした。

#### 【比較例1】

#### 【0048】

実施例1と同様にして、外寸が  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 、厚みが  $3.0 \text{ mm}$ 、ガス流路およ  
び冷却水流路の幅が  $2.0 \text{ mm}$ 、深さが  $2.0 \text{ mm}$ 、リブの幅が  $0.5 \text{ mm}$  のセパレータ  
板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリブ  
に接する部分のカーボン不織布の厚みが  $0.10 \text{ mm}$  となるよう締結した。これにより、  
カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は  $6.4\%$  となり、圧縮された部分と圧縮され  
ていない部分の気孔率の比は  $0.09$  となった。これにより、カーボン不織布がガス流路  
内へ突出し、その量は最大  $0.26 \text{ mm}$  であり、図3に近い断面形状となった。

#### 【比較例2】

#### 【0049】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が0.5mm、深さが1.0mm、リップの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリップに接する部分のカーボン不織布の厚みが0.11mmとなるよう締結した。このとき、セパレータ板のガス流路の幅が狭いために、カーボン不織布のガス流路への突出が少なく、全体的に圧縮され、図7に示すように、突出している量が0.05mm以下であった。これにより、全体の気孔率は約15%となった。

【比較例3】

【0050】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが0.5mm、リップの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリップに接している部分のカーボン不織布の厚みが0.25mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は0.11mmであり、図3に近い断面形状となった。

10

【比較例4】

【0051】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リップの幅が2.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリップに接している部分のカーボン不織布の厚みが0.11mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は14.9%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.20となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は0.25mmであり、図3に近い断面形状となった。

20

【比較例5】

【0052】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リップの幅が0.3mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-1のシートを挟み、セパレータ板のリップに接している部分のカーボン不織布の厚みが0.25mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は62.6%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.85となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は0.11mmであり、図3に近い断面形状となった。

30

【比較例6】

【0053】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が2.0mm、深さが2.0mm、リップの幅が0.5mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-2のシートを挟み、セパレータ板のリップに接している部分のカーボン不織布の厚みが0.08mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は55.0%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.61となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は0.28mmであり、図3に近い断面形状となった。

40

【比較例7】

【0054】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が2.0mm、深さが2.0mm、リップの幅が0.5mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-2のシートを挟み、セパレータ板のリップに接している部分のカーボン不織布の厚みが0.25mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は85.6%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.95となった。これにより、カーボン不織布がガ

50

ス流路内へ突出し、その量は0.25mmであり、図3に近い断面形状となった。

【比較例8】

【0055】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が2.0mm、深さが2.0mm、リアの幅が0.5mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-2のシートを挟み、セパレータ板のリアに接している部分のカーボン不織布の厚みが0.27mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は86.7%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.96となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は0.09mmであり、図3に近い断面形状となった。

10

【比較例9】

【0056】

外寸16cm×16cm、厚み0.36mm、気孔率65%のカーボン不織布（東レ（株）製、TGP-H-120）を用いた他は実施例1と同様にしてMEAを作製した。このMEAをMEA-6とする。

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が2.0mm、深さが2.0mm、リアの幅が0.5mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚で、MEA-6のシートを挟み、セパレータ板のリアに接する部分のカーボン不織布の厚みが0.11mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は0.0%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.0となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は最大0.25mmであり、図3に近い断面形状となった。

20

【比較例10】

【0057】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リアの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-6のシートを挟み、セパレータ板のリアに接する部分のカーボン不織布の厚みが0.30mmとなるよう締結した。これにより、カーボン不織布の圧縮された部分の気孔率は58.0%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.89となった。これにより、カーボン不織布がガス流路内へ突出し、その量は最大0.06mmであり、図7に近い断面形状となった。

30

【比較例11】

【0058】

まず、実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リアの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。

ガス拡散層の基材には、実施例6において、セパレータ板で加圧する前の段階における気孔率が80%のカーボンペーパーを用いた。このカーボンペーパーに実施例6と同様に水層を形成した。これを外寸が16cm×16cmとなるように切断した後、水層を有する面に実施例1と同じ触媒ペーストを用いて触媒層を形成した。このとき、触媒層の一部は、カーボンペーパーの中に埋まり込んでいた。このように作製した電極を用いた他は実施例1と同様にして、MEAを作製した。このMEAをMEA-7とする。

40

【0059】

前記セパレータ板2枚で、MEA-7のシートを挟み、図6に示すような単電池を組み立てた。図6において、51は高分子電解質膜を示す。高分子電解質膜を挟むアノード52Aおよびカソード52Bは、セパレータ板53Aおよび53Bのガス流路54Aおよび54Bに臨む部分のガス拡散層は、その他の部分とほぼ同じような性状を有している。

【比較例12】

【0060】

実施例6と同様の材料、手順により、深さ0.15mmの溝を持つカーボンペーパーを

50



作製した。これにより、カーボンペーパーの圧縮された部分の気孔率は73.3%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.92となった。このカーボンペーパーを用いて、実施例6と同様の材料、手順によりMEAを作製した。このMEAをMEA-8とする。

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リブの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-8のシートを挟み、締結して図5のような単電池を構成した。締結圧は単位面積当たり15k $\varnothing$ f/cm<sup>2</sup>とした。セパレータ板のリブとMEAのガス拡散層の圧縮部分とが一致するようにした。

#### 【比較例13】

10

##### 【0061】

カーボンペーパーを作製するときの芯材であるポリアクリルニトリル繊維の径を15 $\mu$ mのものに代えて、実施例6と同様の手順により圧縮前の気孔率が70%である溝付きのカーボンペーパーを作製した。このときの溝の深さは0.15mmであり、圧縮された部分の気孔率は0.0%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.0となった。このカーボンペーパーを用いて、実施例6と同様の材料、手順によりMEAを作製した。このMEAをMEA-9とする。

##### 【0062】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リブの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-9のシートを挟み、締結して図5のような単電池を構成した。締結圧は単位面積当たり15k $\varnothing$ f/cm<sup>2</sup>とした。セパレータ板のリブとMEAのガス拡散層の圧縮部分とが一致するようにした。

20

#### 【比較例14】

##### 【0063】

カーボンペーパーを作製するときの芯材であるポリアクリルニトリル繊維の径を15 $\mu$ mのものに代えて、実施例6と同様の手順により圧縮前の気孔率が70%である溝付きのカーボンペーパーを作製した。このときの溝の深さは0.05mmであり、カーボンペーパーの圧縮された部分の気孔率は60.0%となり、圧縮された部分と圧縮されていない部分の気孔率の比は0.86となった。このカーボンペーパーを用いて、実施例6と同様の材料、手順によりMEAを作製した。このMEAをMEA-10とする。

30

##### 【0064】

実施例1と同様にして、外寸が20cm×20cm、厚みが3.0mm、ガス流路および冷却水流路の幅が1.0mm、深さが1.0mm、リブの幅が1.0mmのセパレータ板を作製した。このセパレータ板2枚でMEA-10のシートを挟み、締結して図5のような単電池を構成した。締結圧は単位面積当たり15k $\varnothing$ f/cm<sup>2</sup>とした。セパレータ板のリブとMEAのガス拡散層の圧縮部分とが一致するようにした。

##### 【0065】

以上の実施例1～8および比較例1～14に示した単電池をそれぞれ100セル積層して電池スタックを組み立てた。電池スタックの両端部には、ステンレス鋼製の集電板および電気絶縁板を介して端板を重ね合わせ、端板同士を締結ロッドで固定した。実施例1～5および比較例1～10においては、カーボン不織布の厚みが目的の寸法となるような圧力で締結した。また、実施例6～8および比較例11～14においては、セパレータ板の面積当たり15k $\varnothing$ f/cm<sup>2</sup>の圧力で締結した。電池スタックは、2セル毎に冷却部を設けた。冷却部は、一方の面に冷却水の流路を設け、他方の面に燃料ガスの流路を設けたセパレータ板と、一方の面に冷却水の流路を設け、他方の面に酸化剤ガスの流路を設けたセパレータ板とを、冷却水の流路を向き合わせて組み合わせた複合セパレータ板で構成した。その他の部分において、MEAとMEAとの間に挿入されたセパレータ板は、一方の面に燃料ガスの流路を有し、他方の面に酸化剤ガスの流路を有するセパレータ板である。

40

##### 【0066】

50

このように作製したそれぞれの高分子電解質型燃料電池を、75℃に保持し、アノードに75℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、カソードに75℃の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、全ての電池で95V～96Vの電池開放電圧を得た。これらの電池を燃料利用率85%、酸素利用率50%、電流密度0.7A/cm<sup>2</sup>の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を計測した。

【0067】

表1に実施例1～8および比較例1～14の電池スタックの水素-空気燃料電池としての放電特性の平均値を示した。また、いくつかの電池スタックの連続発電試験中の電圧の経時変化を図8および図9に示す。これらの図は、特徴的な電圧挙動を示したものの抜粋して示している。

10

【0068】

【表 1】

	ガス拡散層					パレタ			電池スタートの電圧 (V)
	種類	圧縮前 厚み (mm)	圧縮部 厚み (mm)	ガス流路 への突出量 (mm)	圧縮 割合 (%)	元の 気孔率 a(%)	圧縮部の 気孔率 b(%)	比 b/a	
実施例 1	カボシ不織布	0.36	0.11	0.25	30.6	74.0	14.9	0.20	62
実施例 2	カボシ不織布	0.36	0.11	0.25	30.6	74.0	14.9	0.20	63
実施例 3	カボシ不織布	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	62
実施例 4	カボシ不織布	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	62
実施例 5	カボシ不織布	0.36	0.11	0.25	30.6	90.0	67.3	0.75	63
実施例 6	カボシ不織布	0.20	0.10	0.10	50.0	80.0	60.0	0.75	62
実施例 7	カボシ不織布	0.20	0.05	0.15	25.0	80.0	20.0	0.25	63
実施例 8	カボシ不織布	0.20	0.10	0.10	50.0	70.0	40.0	0.57	62
比較例 1	カボシ不織布	0.36	0.10	0.26	27.8	74.0	6.4	0.09	放電不可能
比較例 2	カボシ不織布	0.36	0.11	~0.05	30.6	74.0	15.0	1.00	安定動作せず
比較例 3	カボシ不織布	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	安定動作せず
比較例 4	カボシ不織布	0.36	0.11	0.25	30.6	74.0	14.9	0.20	50
比較例 5	カボシ不織布	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	発熱・運転中止
比較例 6	カボシ不織布	0.36	0.08	0.28	22.2	90.0	55.0	0.61	放電不可能
比較例 7	カボシ不織布	0.36	0.25	0.11	69.4	90.0	85.6	0.95	安定動作せず
比較例 8	カボシ不織布	0.36	0.27	0.09	75.0	90.0	86.7	0.96	安定動作せず
比較例 9	カボシ不織布	0.36	0.11	0.25	30.6	65.0	0.0	0.00	57
比較例 10	カボシ不織布	0.36	0.30	0.06	83.3	65.0	58.0	0.89	安定動作せず
比較例 11	カボシ不織布	0.20	0.15	0.05	75.0	80.0	73.3	0.92	安定動作せず
比較例 12	カボシ不織布	0.20	0.20	0.00	100.0	80.0	80.0	1.00	安定動作せず
比較例 13	カボシ不織布	0.20	0.05	0.15	25.0	70.0	0.0	0.00	55
比較例 14	カボシ不織布	0.20	0.15	0.05	75.0	70.0	60.0	0.86	安定動作せず

## 【0069】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 8 の電池は、8000 時間以上にわたって約 6.2 V の電池電圧を維持することが確認された。比較例 1 および 6 の電池は、初期から急激な電圧の低下を起こした。無負荷状態におけるカソード側の反応ガスの圧損を比較すると、比較例 1 および 6 の電池は、比較例 2 の約 3 倍であった。試験装置の能力から、このよう

10

20

30

40

50

な高い圧損水準では、酸素利用率50%で作動するのに必要な反応ガス流量を送り込むことができない。したがって、反応ガスの欠乏が放電不可能となった原因である。

【0070】

比較例2、3、7、8、10、11、12および14の電池は、連続運転を行うと、初期の1～3時間程度は約12.8kW(57V-224A)の電池出力を維持した。しかしながら、その後電池の電圧が変動を始め、電池に濡れすぎによるフラッディング現象が確認された。これらの比較例と実施例4の電池について、アノード反応ガスおよびカソード反応ガスの圧損を比較すると、これらの比較例の圧損の方が30%低くなっていた。この圧損の低下がフラッディング現象を引き起こす原因であり、このような圧損の低下が起こる原因は伏流の割合が増大したためである。

10

【0071】

比較例4、9および13の電池は、安定した動作は確認できたものの、電池スタックの電圧が実施例1～8に比べ5～8V低下した。比較例9および13では、セパレータ板のリブに接する部分のガス拡散層の気孔率がほぼ0%まで潰されているために、伏流がなくなっている。そのため、リブの下で触媒層では、反応ガス濃度の供給不足による反応分極が大きくなって、電圧の減少が引き起こされている。比較例4は、実施例1に比べセパレータ板のリブの幅が広いので、反応分極が高い部分が多くなっている。そのため、前記のような電圧の低下が引き起こされている。

【0072】

比較例5の電池は、運転初期から電圧が低く、運転開始後100時間を経過した時に、異常発熱により運転が中止された。これは、セパレータ板のリブの幅が狭いので、MEAにかかると面圧が高くなったため、クリープにより電解質膜に発生した微少な穴からクロスリークが発生し、水素の燃焼が起こったためである。

20

以上のように、セパレータ板のガス流路にMEAのガス拡散層を突出した状態であり、かつそのときのガス流路が適切な寸法を持っていることで、電極内でのフラッディングを抑制し、かつ、ガス拡散性および水蒸気透過性を良好に保つことが可能となる。これによって、放電性能および信頼性の高い電極および燃料電池を提供することが可能となる。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明は、高い放電性能と信頼性を持つ燃料電池を実現する。

30

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】一般的な高分子電解質型燃料電池の単電池の要部の断面図である。

【図2】反応ガスの伏流を説明するためのセパレータ板の正面図である。

【図3】本発明の一実施例における単電池の要部の断面図である。

【図4】本発明の他の実施例のガス拡散層の部分断面図である。

【図5】同ガス拡散層を用いた単電池の要部の断面図である。

【図6】比較例1の単電池の要部の断面図である。

【図7】比較例2の単電池の要部の断面図である。

【図8】実施例および比較例の電池スタックの連続発電試験中の電圧の経時変化を示す。

40

【図9】比較例の電池スタックの連続発電試験中の電圧の経時変化を示す。

【符号の説明】

【0075】

21 高分子電解質膜

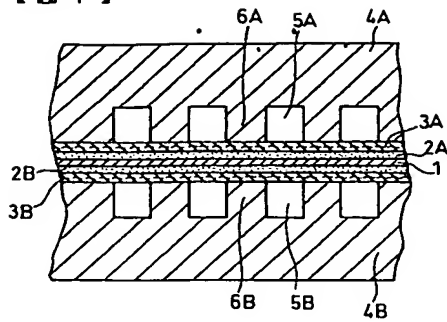
22A、22B 電極のガス流路に臨む部分

24A、24B セパレータ板

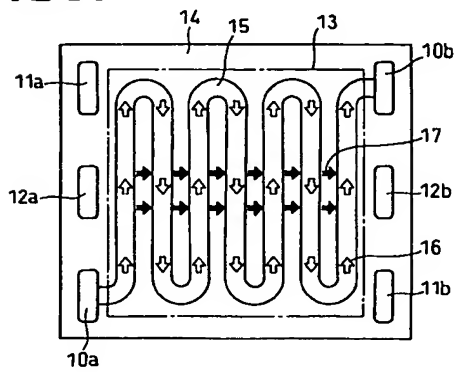
25A、25B ガス流路

26A、26B リブ

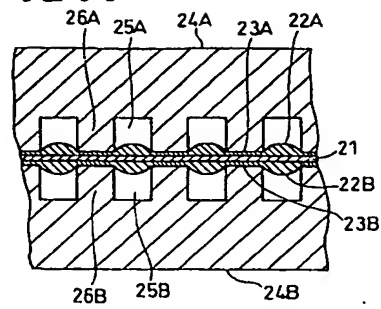
【図 1】



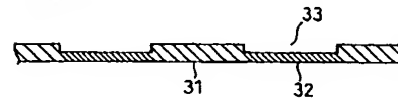
【図 2】



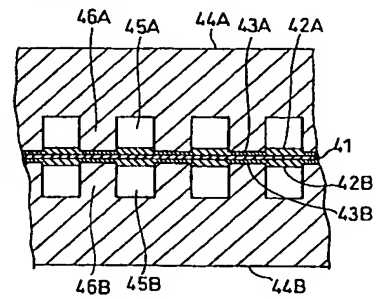
【図 3】



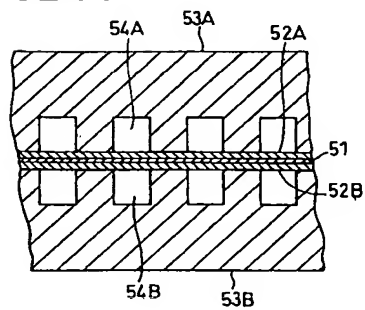
【図 4】



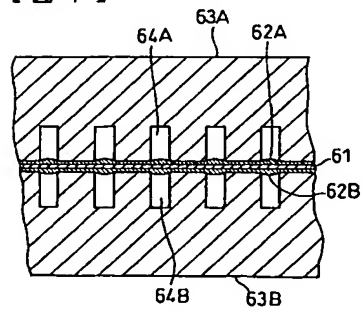
【図 5】



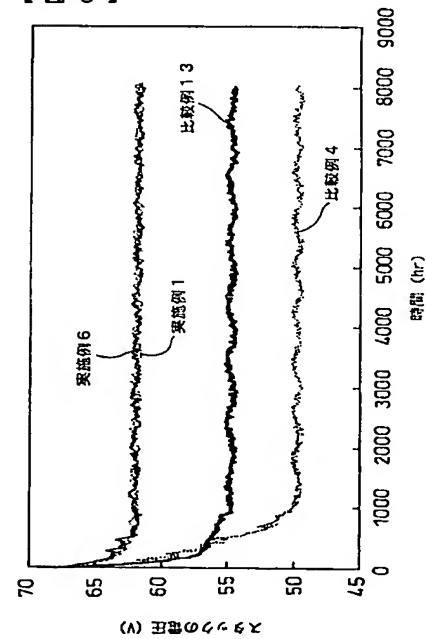
【図 6】



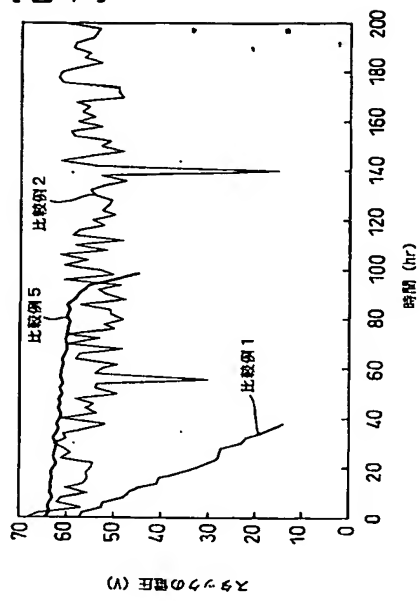
【図 7】



【図 8】



【図 9】



## フロントページの続き

(72)発明者 羽藤 一仁  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 長谷 伸啓  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 竹口 伸介  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 小原 英夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 松本 敏宏  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 粉川 勝蔵  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 浦田 ▲隆▼行  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB05 BB06 BB08 BB12 DD05 DD06  
DD08 EE03 EE05 EE06 EE08 EE17 EE18 HH03 HH04 HH05  
5H026 AA06 CC03 CX04 EE18 HH03 HH04 HH05

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-220742

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 06-007342 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

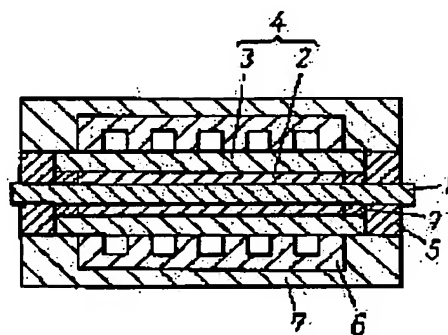
(22)Date of filing : 27.01.1994 (72)Inventor : AOYAMA HIROKO  
UCHIDA MAKOTO  
EDA NOBUO

## (54) SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND MANUFACTURE OF ELECTRODE-ION EXCHANGE FILM CONNECTOR FOR THIS FUEL CELL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent damage of an ion exchange film, which is an electrolytic solid high polymer, without decreasing a utilization factor of a catalytic layer.

CONSTITUTION: An area of an ion exchange film 1 is formed larger than the area of a gas diffusion electrode 4 comprising a catalytic layer 2 and a gas diffusion layer 3, and a peripheral part, not connected to the gas diffusion electrode 4, of the ion exchange film 1 is interposed between upper/lower gaskets 5. By providing an auxiliary gasket 9 of seal material arranged in a peripheral edge of the gas diffusion layer 3, damaging the ion exchange film 1 of weak strength in a thin film thickness can be prevented without decreasing a utilization factor of the catalytic layer 2.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-220742

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	S 9444-4K		
		E 9444-4K		
	8/10	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-7342

(22) 出願日 平成6年(1994)1月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 粟野 重孝

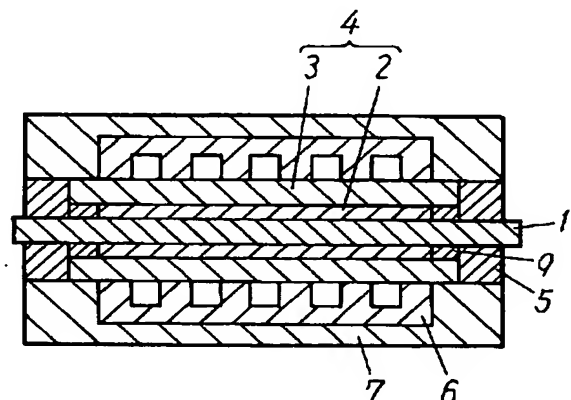
(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池及び該燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 触媒層の利用効率を下げずに電解質の固体高分子であるイオン交換膜の破損を防止することを目的とする。

【構成】 イオン交換膜1の面積を触媒層2とガス拡散層3からなるガス拡散電極4の面積よりも大きくし、イオン交換膜1のガス拡散電極4と接合されていない周囲部分を上下のガスケット5で挟み込む構成とした固体高分子電解質型燃料電池であって、ガス拡散層3の周縁に配設したシール材の補助ガスケット9を設けることにより、膜厚が薄く強度の弱いイオン交換膜1の破損を、触媒層2の利用効率を下げることなく防止できる。

- |          |           |
|----------|-----------|
| 1 イオン交換膜 | 4 ガス拡散電極  |
| 2 触媒層    | 5 ガスケット   |
| 3 ガス拡散層  | 9 補助ガスケット |



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン交換膜と、前記イオン交換膜に接して両側に配設したガス拡散電極及びガasketを備えた固体高分子電解質型燃料電池であって、前記ガス拡散電極のガス拡散層の周縁に配設したシール材の補助ガasketを設けたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法であって、周縁部と格子状部を形成するようにシール材を塗布、乾燥して補助ガasketを形成したガス拡散層上に触媒層を形成した電極複合体をイオン交換膜の両面に配置し、ホットプレス法により接合させた後、所定の大きさに切断する固体高分子電解質型燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料として純水素、またはメタノール及び化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする固体高分子電解質型燃料電池（以下、固体燃料電池という）及び該燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 以下に従来の固体燃料電池について説明する。

【0003】 固体燃料電池は、固体高分子電解質にプロトン伝導体であるカチオン交換膜を用い、水素を燃料とし、酸素を酸化剤としたときは、負極では（化 1）に、正極では（化 2）に示した反応が起こることが知られている。

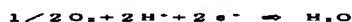
## 【0004】

## 【化 1】



## 【0005】

## 【化 2】



【0006】 すなわち、負極では水素がプロトンと電子に解離し、プロトンはカチオン交換膜中を正極に向かって移動し、電子は導電性のセパレータ板と直列に積層されたセルと、さらに外部の回路を移動して正極に至り、このとき発電が行われる。また、正極では、カチオン交換膜中を移動してきたプロトンと外部回路を移動してきた電子と外部から導入された酸素が反応し、水を生成する。この反応は発熱を伴うので全体として、水素と酸素から電気と水と熱を発生することになる。

【0007】 固体燃料電池が他の燃料電池と異なる点は、電解質が固体高分子であるイオン交換膜で構成されている点である。このイオン交換膜にはパーフルオロカーボンスルホン酸膜〔デュボン（du Pont）社製、商品名ナフィオン（Nafion）〕等が用いられるが、この膜が十分なプロトン導電性を示すためには膜

が十分に水和されている必要がある。イオン交換膜を水和させる手段としては、例えば Journal of Electrochem. Soc. 135 (1988) 2209 に記載されているように反応ガスを加湿器に通すことによって水蒸気をセル内に導入しイオン交換膜の乾燥を防ぐ構成としている。

【0008】 また、各セルをシールする手段としては、図 5 に示すように、イオン交換膜 1 の面積を触媒層 2 とガス拡散層 3 からなるガス拡散電極 4 の面積よりも大きくし、イオン交換膜 1 のガス拡散電極 4 と接合されていない周囲部分を上下のガasket 5 で挟み込む構成としている。

【0009】 ガasket 5 の材質としてはポリテトラフルオロエチレン（デュボン社製、商品名テフロン）をコーティングしたガラス繊維布やふっ素ゴムが用いられている。なお、図中の 6 はリブ付きの多孔質電極基盤、7 はセパレータである〔例えば、Journal of Power Sources, 29 (1990) 367 参照〕。また、ガasket 5 には、シリコンゴムやバイトンゴムも用いられる（例えば、米国特許、Patent No. 4, 826, 741 公報参照）。

【0010】 このような構成では、膜厚が薄くて強度の弱いイオン交換膜 1 が多孔質電極基盤 6 の端部やガasket 5 の近傍で破損していた。

【0011】 イオン交換膜 1 の破損を防止する手段として、図 6 に示すように、イオン交換膜 1 の周縁部にイオン交換膜 1 の成分のイオン交換樹脂溶液を接合面に塗布した樹脂膜 8 をホットプレス法で接合させてイオン交換膜 1 を補強し、かつ、ガス拡散電極 4 をイオン交換膜 1 だけでなく樹脂膜 8 にもまたがらせて接合して、イオン交換膜 1 の破損を防止した構成としていた（例えば、特開平 5-174845 号公報参照）。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記の従来の構成では、ガス拡散電極 4 とイオン交換膜 1 の間に絶縁体の樹脂膜 8 を挟んでいるので、樹脂膜 8 と接触している部分の触媒層 2 が作用せず、利用率が低下するという問題点、また、イオン交換膜 1 と樹脂膜 8 との接合に高価なイオン交換樹脂溶液を用いるので、コスト高になるという問題点を有していた。

【0013】 本発明は上記従来の問題点を解決するもので、イオン交換膜の破損を防止して、触媒層の利用率を低下させず、かつ、低コストの固体燃料電池及び効率よく製造できる該燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために本発明の固体燃料電池は、ガス拡散電極のガス拡散層の周縁に配設したシール材の補助ガasketを備えた構成としたものである。

【0015】そして、該燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法は、周縁部と格子状部を形成するようにシール材を塗布、乾燥して補助ガasketを形設したガス拡散層上に触媒層を形成した電極複合体をイオン交換膜の両面に配置し、ホットプレス法によって接合させた後、所定の大きさに切断する方法としたものである。

【0016】

【作用】この構成において、ガス拡散電極の触媒層を無駄にすることなく、かつ、イオン交換膜の破損を防止することとなる。

【0017】また、この方法において、複数の電極-イオン交換膜接合体を効率よく製造できる。

【0018】

【実施例】

(実施例1) 以下、本発明の固体燃料電池の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0019】本発明の一実施例において、前述の従来例について説明した構成部分と同じ部分については同一符号を付し、その説明を省略する。

【0020】図1に示すように本実施例の特徴とするところは、従来の構成に、樹脂膜8に代えてガス拡散電極4のガス拡散層3の周辺に配設したシール材の補助ガasket9を備えたことにある。

【0021】本実施例のイオン交換膜1は、イオン交換樹脂溶液〔ナフィオン溶液、アルドリッチ・ケミカル、(Aldrich Chemical) 社製〕から作製し、厚さ寸法は50 $\mu$ mである。

【0022】補助ガasket9は、四ふつ化エチレン-六ふつ化プロピレン共重合体のディスパージョンにより撥水处理を行ったカーボンペーパーを用いたガス拡散層3の片面の周縁部に四ふつ化エチレンとプロピオンの共重合ふつ素ゴムのシール材(エイトシール、太平化成製)を塗布後、乾燥を行って作製し、その幅寸法は2mm~10mm、厚さ寸法は60 $\mu$ mである。補助ガasket9を有するガス拡散層3上に触媒層2を形成したガス拡散電極4をイオン交換膜1の両面に配置し、ホットプレス法によって接合して電極-イオン交換膜接合体とする。

【0023】以上のように本実施例によれば、ガス拡散電極4のガス拡散層3の周縁に配設されたシール材の補助ガasket9を設けることにより、触媒層2を無駄にすることなく、かつ、イオン交換膜1をリブ付きの多孔質電極基盤6の端部やガasket5の近傍で破損することなく組み立てることができる。

【0024】なお、本実施例では補助ガasket9の材料としてエイトシールを用いたが、強酸であるイオン交換膜1と接触し、かつ、固体燃料電池は作動温度が120℃以下であるので、耐酸性を有し、かつ、120℃の耐熱性が確保された絶縁性の弾性材であればどのような材質のシール材も用いることができる。また、補助ガasket9の幅寸法はセパレータ7の形状によって異なり、本実施例に限定されず、補助ガasket9の厚さ寸法はガス拡散電極4の触媒層2の厚さを補完できる厚さ寸法であれば良く、本実施例の寸法に限定されない。

【0025】(実施例2) 以下、本発明の固体燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法の一実施例について説明する。

【0026】図2に示すように、前述実施例1と同様のガス拡散層3aの片面に幅寸法が2mm~10mmの周縁部及び周縁部の幅寸法の2倍の幅寸法の格子状部を形成するように、前述実施例1と同様のシール材を塗布、乾燥して、厚さ寸法が60 $\mu$ mの補助ガasket9aを形成し、ついで、触媒層2aを補助ガasket9aを設けたガス拡散層3a上に形成し、電極複合体10aを作製する。ついで、図3に示すように、前述実施例1と同様のイオン交換膜1aの両面に配置し、ホットプレス法によって接合して電極-イオン交換膜接合体とし、所定の大きさに切断することにより、複数の電極-イオン交換膜接合体を同時に効率よく製造できる。

【0027】図4に示すように、前述電極複合体10aと同様な製造方法により、片面に幅寸法が2mm~10mmの周縁部及び周縁部の幅寸法の2倍の寸法の中央棒状部の補助ガasket9bを設けたガス拡散層3b上に、触媒層2bを形成した電極複合体10bを用いて、電極-イオン交換膜接合体としても同様な効果が得られる。

【0028】なお、実施例1に説明したように、補助ガasket9a、9bの幅寸法や厚さ寸法は、本実施例の寸法に限定されるものでない。

【0029】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように本発明は、ガス拡散電極のガス拡散層の周縁に配設したシール材の補助ガasketを備えた構成により、イオン交換膜の破損を防止して、触媒層の利用効率を低下させず、かつ、低コストの優れた固体燃料電池を実現できるものである。

【0030】そして、周縁部と格子状部を形成するようにシール材を塗布、乾燥して補助ガasketを形設したガス拡散層上に触媒層を形成した電極複合体をイオン交換膜の両面に配置し、ホットプレス法によって接合させた後、所定の大きさに切断する方法により、複数の電極-イオン交換膜接合体を効率よく製造できる優れた固体燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法を実現できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の固体高分子電解質型燃料電池の断面略図

【図2】本発明の実施例2の固体高分子電解質型燃料電池の電極-イオン交換膜接合体の製造方法に用いる電極複合体の正面図

【図3】同電極-イオン交換膜接合体の断面略図

5

【図 4】同電極—イオン交換膜接合体の製造方法に用いる他の電極複合体の正面図

【図 5】従来の固体高分子電解質型燃料電池の断面略図

【図 6】従来の他の固体高分子電解質型燃料電池の断面略図

【符号の説明】

1, 1 a イオン交換膜

2, 2 a, 2 b 触媒層

3, 3 a, 3 b ガス拡散層

4 ガス拡散電極

5 ガasket

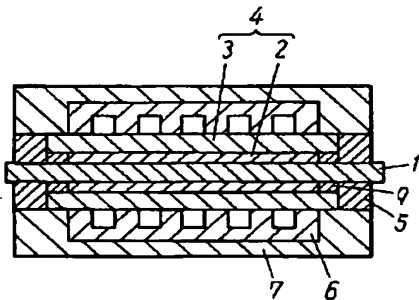
9, 9 a, 9 b 補助ガasket

10 a, 10 b 電極複合体

6

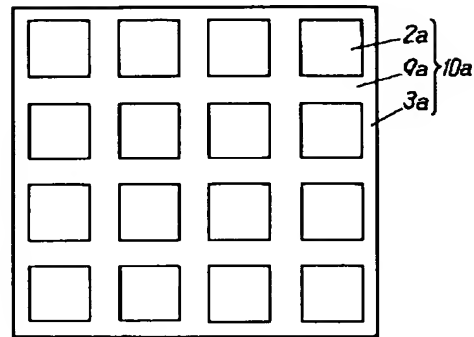
【図 1】

- 1 イオン交換膜    4 ガス拡散電極  
2 触媒層    5 ガasket  
3 ガス拡散層    9 補助ガasket

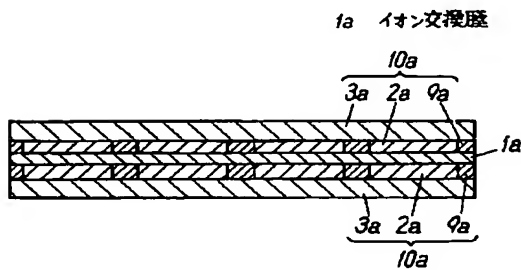


【図 2】

- 2a 触媒層    9a 補助ガasket  
3a ガス拡散層    10a 電極複合体

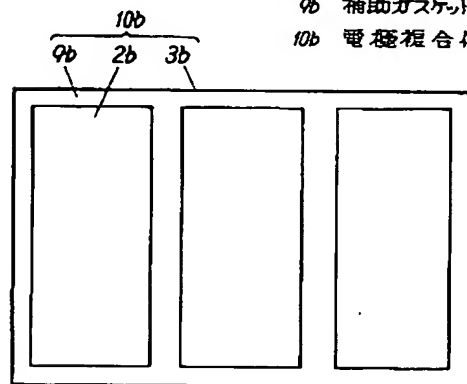


【図 3】

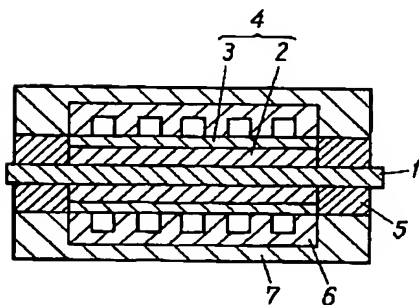


【図 4】

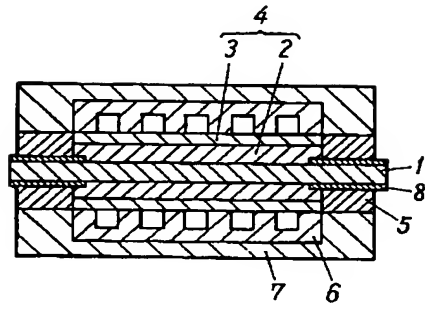
- 2b 触媒層  
3b ガス拡散層  
9b 補助ガasket  
10b 電極複合体



【図 5】



【図6】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-124583

(43)Date of publication of application : 17.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 06-282751 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

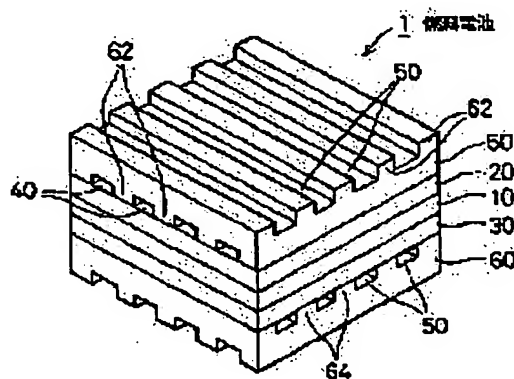
(22)Date of filing : 20.10.1994 (72)Inventor : NONOBE YASUHIRO

## (54) FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To attain miniaturizing a device, facilitating working a groove and preventing closing a flow path groove due to generated water, after preventing dispersing reaction of generation in an electrode surface.

**CONSTITUTION:** A fuel cell 1 is provided with an anode 120 comprising a catalytic reaction layer 122, gas diffusion layer 124 and a current collector 126. The current collector 126 is formed of carbon cloth woven with carbon fiber. In this carbon cloth, its network is gradually roughed in a direction from an inlet toward an outlet of a flow path groove 40 of fuel gas into contact with a surface of the current collector 126. Consequently, by providing diffusibility in the anode 120 of fuel gas in an outlet side more excellent than in an inlet side, due to fuel gas consumption in a surface of the anode 120, even when decreased concentration of a reaction component in the fuel gas in this outlet side, probability of contact of the reaction component with a catalyst is increased, to attain activating reaction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-124583

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9444-4K		
	R	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-282751

(22) 出願日 平成6年(1994)10月20日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 野々部 康宏

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

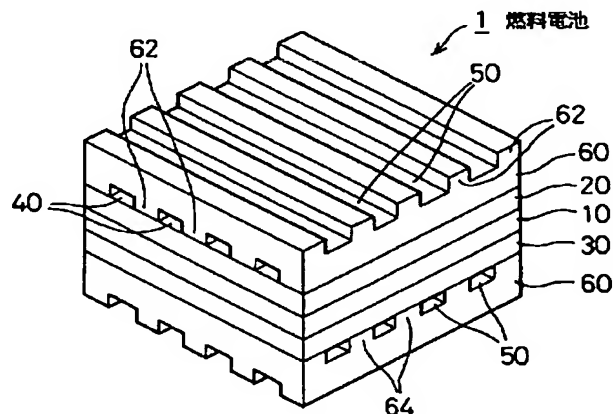
(74) 代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 電極面内での発電反応のバラツキを防止した上で、装置の小型化、溝加工の容易化、生成水による流路溝の閉塞の防止を図る。

【構成】 燃料電池1は、触媒反応層122、ガス拡散層124および集電体126からなるアノード120を備える。集電体26は、炭素繊維を織り込んだカーボンクロスにより形成されており、そのカーボンクロスは、集電体26の表面に接する燃料ガスの流路溝40の入口から出口に向かう方向に、その編み目が徐々に粗くなっている。このため、燃料ガスのアノード20内の拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなることから、アノード20表面での燃料ガスの消費により、その出口側で燃料ガス中の反応成分の濃度が低くなっても、反応成分と触媒が接する確率が増大し、反応の活性化が図られることになる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒を有する電極に反応ガスを供給して、その反応ガスの化学反応から起電力を得る燃料電池において、

前記電極は、

反応ガスの入口側より出口側の方が優れた反応ガスの拡散性を備えた構成であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の燃料電池であって、

前記電極は、

カーボンペーパーから成り、該ペーパーの気孔率が反応ガスの入口側より出口側の方が大きく形成されたものである燃料電池。

【請求項 3】 請求項 1 記載の燃料電池であって、

前記電極は、

カーボンクロスから成り、該クロスの編み目が反応ガスの入口側より出口側の方が粗く形成されたものである燃料電池。

【請求項 4】 請求項 1 記載の燃料電池であって、

前記電極は、

撥水材を含浸して形成される撥水層を備え、さらに、前記撥水層は、反応ガスの入口側より出口側の方が厚さが薄くなる構成である燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電極に反応ガスを供給して、その反応ガスの化学反応から起電力を得る燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、燃料の有しているエネルギーを直接電氣的エネルギーに変換する装置として燃料電池が知られている。燃料電池は、通常、電解質を挟んで一対の電極を配置するとともに、一方の電極の表面に水素等の燃料ガスを接触させ、また他方の電極の表面に酸素を含む酸化ガスを接触させ、このとき起こる電気化学反応を利用して、電極間から電気エネルギーを取り出すようにしている。こうした燃料電池は、燃料ガスと酸化ガスが供給されている限り高い効率で電気エネルギーを取り出すことができる。

【0003】 ところで、燃料ガスに含まれる水素と酸化ガスに含まれる酸素は、電極表面にガスを供給する流路溝を通過中に、電気化学反応により連続的に消費されることから、流路溝の入口付近では、分圧が高く、流路溝の出口に近づくにつれて分圧が小さくなった。そこで、こうした不具合を解消する燃料電池として、流路溝を入口側から出口側にわたって徐々に狭くした構成が提案されていた（例えば、特開昭 64-63271 号公報）。流路溝の出口側を狭くすることにより、電極面内での発電反応のバラツキが軽減され、均一な発電エネルギーが得られる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、こうした従来の燃料電池では、流路溝が複雑な構成であることから、装置の大型化や溝加工の複雑化といった問題を招いた。また、流路溝の出口側が狭くなっていることから、電極表面で生成した生成水が凝縮し、流路溝が閉塞し易いといった問題も生じた。

【0005】 この発明の燃料電池は、こうした問題点を鑑みてなされたもので、電極面内での発電反応のバラツキを防止した上で、装置の小型化、溝加工の容易化、生成水による流路溝の閉塞の防止を図ることを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成すべく、前記課題を解決するための手段として、以下に示す構成をとった。

【0007】 即ち、本発明の燃料電池は、触媒を有する電極に反応ガスを供給して、その反応ガスの化学反応から起電力を得る燃料電池において、前記電極は、反応ガスの入口側より出口側の方が優れた反応ガスの拡散性を備えた構成であることを、その要旨としている。

【0008】 こうした燃料電池において、好ましくは、電極は、カーボンペーパーから成り、該ペーパーの気孔率が反応ガスの入口側より出口側の方が大きく形成されたもの、としてもよい。

【0009】 あるいは、電極は、カーボンクロスから成り、該クロスの編み目が反応ガスの入口側より出口側の方が粗く形成されたもの、としてもよい。

【0010】 さらに、電極は、撥水材を含浸して形成される撥水層を備え、さらに、前記撥水層は、反応ガスの入口側より出口側の方が厚さが薄くなる構成、としてもよい。

## 【0011】

【作用】 以上のように構成された請求項 1 の燃料電池によれば、反応ガスの入口側より出口側の方が反応ガスの拡散性が優れているため、電極表面の反応ガスの消費により、その出口側で反応ガス中の反応成分（例えば、燃料ガスに含まれる水素、酸化ガスに含まれる酸素）の濃度が低くなっても、反応成分と触媒が接する確率が増大し、反応の活性化が図られる。このため、電極表面において面方向に反応の均一化が図られる。

【0012】 請求項 2 の燃料電池では、反応ガスの入口側より出口側の方がカーボンペーパーの気孔率が大きくなっていることから、反応ガスの電極内の拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなる。このため、請求項 1 の燃料電池と同様に作用して、電極表面における反応の均一化が図られる。

【0013】 請求項 3 の燃料電池では、反応ガスの入口側より出口側の方がカーボンクロスの編み目が粗くなっていることから、反応ガスの電極内の拡散性は、入口側



より出口側の方が優れたものとなる。このため、請求項 1 の燃料電池と同様に作用して、電極表面における反応の均一化が図られる。

【0014】請求項 4 の燃料電池では、反応ガスの入口側より出口側の方が撥水層の厚さが薄くなっていることから、反応ガスの電極内の拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなる。このため、請求項 1 の燃料電池と同様に作用して、電極表面における反応の均一化が図られる。さらに、この燃料電池では、電極に付加された撥水層を加工するもので、電極自体を特別に加工するものではないことから、加工性により優れている。

【0015】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。

【0016】図 1 は、本発明の第 1 実施例としての固体高分子型の燃料電池 1 のセル構造の斜視図である。この図に示すように、燃料電池 1 は、そのセル構造として、電解質膜 10 と、この電解質膜 10 を両側から挟んでサンドイッチ構造とするガス拡散電極としてのアノード 20 およびカソード 30 と、このサンドイッチ構造を両側から挟みつつ燃料ガスの流路溝 40 および酸化ガス（酸素含有ガス）の流路溝 50 を形成するセパレータ 60 とを備える。なお、図 1 には、電解質膜 10、アノード 20 およびカソード 30 からなる単電池を 1 つだけ示したが、実際は、セパレータ 60、アノード 20、電解質膜 10、カソード 30、セパレータ 60 の順に単電池を複数個積層して燃料電池 1 を構成する。

【0017】セパレータ 60 は、カーボンを圧縮して不透過としたガス不透過カーボンにより形成されている。セパレータ 60 には、その一方面にリブ 62 が形成されており、このリブ 62 とアノード 20 の表面とで前記流路溝 40 を形成している。また、セパレータ 60 の他方面にリブ 64 が形成されており、このリブ 64 とカソード 30 の表面とで前記流路溝 50 を形成している。なお、これら燃料ガス流路溝 40 と酸化ガス流路溝 50 とは、その向きが直交する方向に形成されている。

【0018】電解質膜 10 は、高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜であり、湿润状態で良好な電気導性を示す。

【0019】アノード 20 は、図 2 に示すように、触媒反応層 22 とガス拡散層 24 と集電体 26 とから構成される。触媒反応層 22 は、触媒としての白金 22a を 20 wt % 担持したカーボン粒子 22b ( $Pt\ 0.4\text{ mg/cm}^2$ ) を凝集・積層したものであり、次のようにして形成されている。まず、陽イオン交換樹脂溶液（当該樹脂の固形分 5 wt % をプロパノール、水の混合溶液に配合した溶液）に上記カーボン粒子 22b を徐々に加えて、樹脂固形分が  $1\text{ mg/cm}^2$  相当となるカーボンペーストを得る。次いで、このカーボンペーストを、電解

質膜 10 の両面あるいはガス拡散層 24 の片面に塗布して乾燥させる。こうして、触媒反応層 22 が形成される。

【0020】なお、触媒反応層 22 を形成するに当たり用いた陽イオン交換樹脂溶液は、例えば、電解質膜 10 と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂である。

【0021】ガス拡散層 24 は、はつ水処理が施されてポリ四ふつ化エチレンを 50 wt % 含有するカーボン粒子を、カーボン繊維で織布されたカーボクロス（厚さ 0.4 mm）に塗り込むことで作成されたものである。

【0022】集電体 26 は、炭素繊維を織り込んだカーボクロスにより形成されており、多孔質でガス透過性を有するものとなっている。図 3 は、集電体 26 の一部を拡大した拡大図である。この図 3 に示すように、集電体 26 は、炭素繊維の束からなる縦糸 26a と横糸 26b とを織り込んだもので、一方向に向けてその編み目は徐々に粗くなっている。なお、その方向は、集電体 26 の表面に接する燃料ガスの流路溝 40 の入口から出口に向かう方向である。即ち、集電体 26 のクロスの編み目は、燃料ガスの入口側より出口側に向かって徐々に粗くなるように、織り込みがなされている。

【0023】カソード 30 は、図示はしないが、触媒反応層とガス拡散層と集電体とから構成され、アノード 20 と同じ構成を備える。なお、このカソード 30 の集電体についても、アノード 20 の集電体 26 と同様に、一方向に向けてクロスの編み目が徐々に粗くなっているが、その方向は、集電体 26 の表面に接する酸化ガスの流路溝 50 の入口から出口に向かう方向となっている。即ち、カソードの集電体のクロスの編み目は、酸化ガスの入口側より出口側に向かって徐々に粗くなるように、織り込みがなされている。

【0024】以上詳述した、この実施例の燃料電池 1 によれば、燃料ガスと接触するアノード 20 の集電体 26 について、燃料ガスの入口側より出口側の方がカーボクロスの編み目が粗くなっている。このため、燃料ガスのアノード 20 内の拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなることから、アノード 20 表面での燃料ガスの消費により、その出口側で燃料ガス中の反応成分（水素）の濃度が低くなっても、反応成分と触媒が接する確率が増大し、反応の活性化が図られることになる。従って、この実施例の燃料電池 1 は、アノード 20 表面において面方向に反応の均一化が図られる。また、同様な作用により、カソード 30 表面においても面方向に反応の均一化が図られる。即ち、この燃料電池 1 は、アノード 20 およびカソード 30 の両電極内での発電反応のバラツキを防止することができるといった効果を奏する。

【0025】この実施例の燃料電池 1 の性能を従来の燃料電池と比較評価したので、次に説明する。比較する燃料電池は、一般的な従来品（従来技術として説明した流

路溝を徐々に狭くした構成でもない、ごく一般的なもの)である。これら電池についての電流-電圧特性を調べ、その結果を図4に示した。この図4には、後述する実施例における燃料電池の特性も載せられている。

【0026】図4から明らかなように、第1実施例の燃料電池1では、測定範囲の総ての電流密度に亘って比較例の燃料電池よりその特性が優れ、特に、所定値I1以上の高電流密度領域では、その差が顕著である。即ち、この第1実施例では、両電極の集電体26について、燃料ガスの入口側より出口側の方がカーボクロスの編み目が粗くなるように構成することで、両電極面内での発電反応のバラツキを防止することができることから、図4から明らかなように、高い電池性能を得ることができた。

【0027】また、この実施例の燃料電池1は、前述したような高い電池性能を得た上で、次のような効果も奏する。この燃料電池1は、アノード20およびカソード30の集電体を構成する編み目に特徴を持たしただけであることから、装置の大型化や溝加工の複雑化を回避することができるといった効果を奏する。さらに、従来技術のように流路溝40、50の出口側を狭くするものではないことから、生成水による流路溝40、50の閉塞を防止することもできる。

【0028】この発明の第2実施例について、次に説明する。図5は、第2実施例としての燃料電池100のアノード120付近を示す模式図である。この図に示すように、この第2実施例の燃料電池100は、第1実施例と同様に、触媒反応層122、ガス拡散層124および集電体126からアノード120を構成している。触媒反応層122とガス拡散層124とは、第1実施例の触媒反応層22とガス拡散層24と同じものであり、この第2実施例では、第1実施例と比較して、集電体126の構成が相違する。

【0029】集電体126は、炭素粒子からなる多孔質なカーボンペーパーにより形成されている。図6は、そのカーボンペーパーの一部を拡大して模式的に示す拡大模式図である。この図に示すように、そのカーボンペーパーには、多数の微小な気孔が形成されており、しかも、一方方向に向けてそれらの気孔率(単位面積当たりの気孔の数)の数は徐々に大きなものとなっている。なお、その方向は、集電体126の表面に接する燃料ガスの流路溝の入口から出口に向かう方向である。また、流路溝の入口部分では、その気孔率は10[%]であり、出口部分では、その気孔率は50[%]である。即ち、そのカーボンペーパーは、燃料ガスの入口側より出口側に向かって気孔率が10[%]から50[%]に徐々に大きくなった構成である。

【0030】なお、図示はしないが、カソード側の集電体についても、同様に、酸化ガスの入口側より出口側に向かって徐々に気孔率が大きくなったカーボンペーパーが

使用されている。

【0031】以上のように構成された、この実施例の燃料電池100によれば、燃料ガスの入口側より出口側の方がカーボンペーパーの気孔率が大きくなっていることから、燃料ガスのアノード120内の拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなっている。また、同様に、カソード側においても酸化ガスの拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなっている。このため、第1実施例と同様に、アノード120およびカソードの両電極表面において面方向に反応の均一化が図られる。

【0032】したがって、この実施例の燃料電池100は、第1実施例と同様に、電極面内での発電反応のバラツキを防止した上で、さらに、装置の大型化、溝加工の複雑化を回避することができるとともに、生成水による流路溝の閉塞の防止を図ることができる。なお、図4にこの第2実施例の燃料電池100の電流-電圧特性を示したが、この図から、この燃料電池100は高い電池性能を得ることができることが判る。この高い電池性能は、前述したように電極面内での発電反応のバラツキを防止した結果得られたものである。

【0033】この発明の第3実施例について、次に説明する。図7は、第3実施例としての燃料電池200のアノード220付近を示す模式図である。この図に示すように、この第3実施例の燃料電池200は、第1実施例と同様に、触媒反応層222、ガス拡散層224および集電体226からアノード220を構成している。触媒反応層222は、第1実施例の触媒反応層22と同じものであり、この第3実施例では、第1実施例と比較して、ガス拡散層224および集電体226の構成が相違する。

【0034】ガス拡散層224は、第1実施例のガス拡散層24と同じ材質から成り、相違する点は、一方方向に向けてその厚みが徐々に薄くなっている点にある。その方向は、アノード220に沿った燃料ガスの流路溝の入口から出口に向かう方向である。即ち、ガス拡散層224は、燃料ガスの入口側より出口側に向かって徐々に厚さが薄くなるように形成されている。一方、集電体226については、ガス拡散層224の厚さが薄くなった分だけ、厚さが厚くなっており、材質については第1実施例の集電体26と同じものである。

【0035】また、図示はしないが、カソード側のガス拡散層についても、同様に、燃料ガスの入口側より出口側に向かって徐々に厚さが薄くなるように形成されている。また、カソード側の集電体は、ガス拡散層の厚さが薄くなった分だけ厚さが厚くなっている。

【0036】なお、前述したアノード220およびカソードのガス拡散層は、スクリーン印刷の技法により形成されたものである。具体的には、レジストの抄厚を40~400[μm]の範囲で段階的に異なるようにし、スクリーンのメッシュ径を10~200[μm]として形

成される。こうして、ガス拡散層は、ガスの入口側で 400 [ $\mu\text{m}$ ]、ガスの出口側で 40 [ $\mu\text{m}$ ] の厚さとなっている。

【0037】以上のように構成された、この実施例の燃料電池 200 によれば、燃料ガスの入口側より出口側の方がガス拡散層の厚さが薄くなっていることから、燃料ガスのアノード 120 における撥水性は、入口側より出口側の方が劣り、これに反し、アノード 120 における拡散性は、入口側より出口側の方が優れたものとなる。このため、この実施例の燃料電池 200 は、第 1 および第 2 実施例と同様に、アノード 220 表面において面方向に反応の均一化が図られる。また、同様な作用により、カソード表面においても面方向に反応の均一化が図られる。

【0038】したがって、この実施例の燃料電池 200 は、第 1 および第 2 実施例と同様に、電極面内での発電反応のバラツキを防止することができる。さらに、この燃料電池 200 は、ガス拡散層 224 および集電体 226 の厚さに特徴を持たしただけであることから、装置の大型化、溝加工の複雑化を回避することができ、また、生成水による流路溝の閉塞の防止を図ることができる。なお、図 4 にこの第 3 実施例の燃料電池 200 の電流-電圧特性を示したが、この図から、この燃料電池 200 は高い電池性能を得ることができることが判る。この高い電池性能は、前述したように電極面内での発電反応のバラツキを防止した結果得られたものである。

【0039】なお、前記第 1 ないし第 3 実施例では、ガス拡散層または集電体に特徴をもたせた構成としていたが、これに換えて、触媒反応層 22 に特徴を持たせた構成としてもよい。即ち、触媒反応層 22 における高分子電解質の成分を、ガスの入口側より出口側に向かって徐々に増大する構成とする。こうした構成により、ガスの出口側に進むにつれガスの流れを大きくすることができ、この結果、第 1 ないし第 3 実施例と同様に、電極表面において面方向に反応の均一化を図ることができ、さらには、装置の小型化、溝加工の容易化、生成水による流路溝の閉塞の防止の効果を奏する。

【0040】また、前述した各実施例では、アノードおよびカソードの両電極に同様な構成（例えば、集電体のカーボクロス編目の大きさを換えたり、カーボンペーパーの気孔率を換えたりすること）を施していたが、必ずしも両電極に施す必要はなく、これに換えて、アノードだけに上記構成を施す構成としてもよい。この構成によっても、アノード面での発電反応のバラツキを防止することが可能となる。

【0041】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

## 【0042】

【発明の効果】以上説明したように本発明の燃料電池では、電極面内での発電反応のバラツキを防止することができ、その上で、装置の小型化、溝加工の容易化、生成水による流路溝の閉塞の防止を図ることができるといった優れた効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 実施例としての燃料電池 1 のセル構造の斜視図である。

【図 2】燃料電池 1 のアノード 20 付近を示す模式図である。

【図 3】アノード 20 の集電体 26 の一部を拡大した拡大図である。

【図 4】実施例の燃料電池と従来の燃料電池とを比較評価するために用いた電流-電圧特性を示すグラフである。

【図 5】第 2 実施例としての燃料電池 100 のアノード 120 付近を示す模式図である。

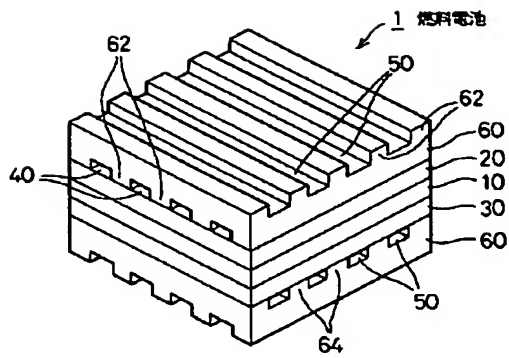
【図 6】アノード 120 の集電体 126 の一部を拡大して模式的に示す拡大模式図である。

【図 7】第 3 実施例としての燃料電池 200 のアノード 220 付近を示す模式図である。

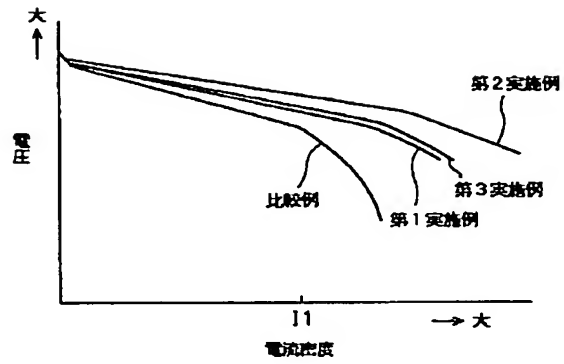
## 【符号の説明】

- 1…燃料電池
- 10…電解質膜
- 20…アノード
- 22…触媒反応層
- 22a…白金
- 22b…カーボン粒子
- 24…ガス拡散層
- 26…集電体
- 26a…縦糸
- 26b…横糸
- 30…カソード
- 40…燃料ガス流路溝
- 50…酸化ガス流路溝
- 60…セパレータ
- 62…リブ
- 64…リブ
- 100…燃料電池
- 120…アノード
- 122…触媒反応層
- 124…ガス拡散層
- 126…集電体
- 200…燃料電池
- 220…アノード
- 222…触媒反応層
- 224…ガス拡散層
- 226…集電体

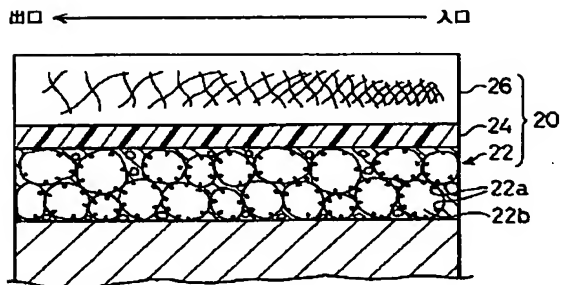
【図1】



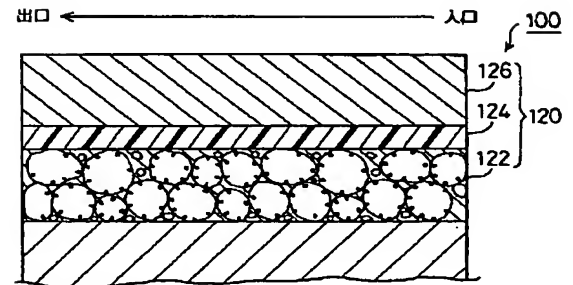
【図4】



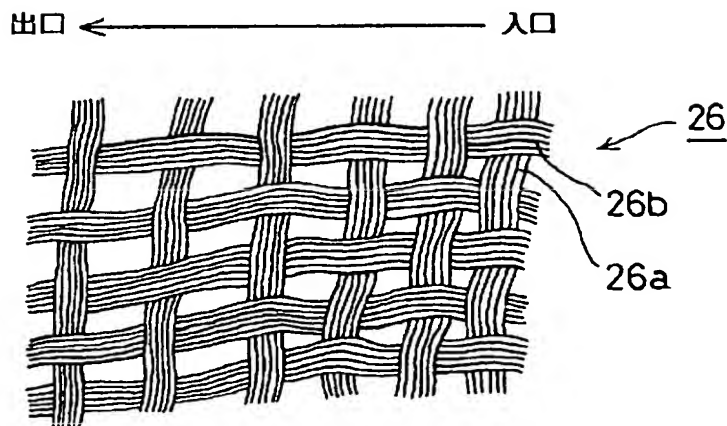
【図2】



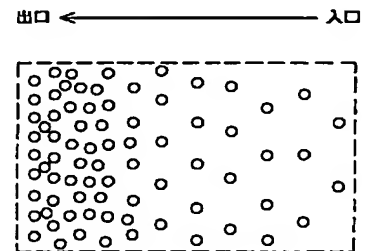
【図5】



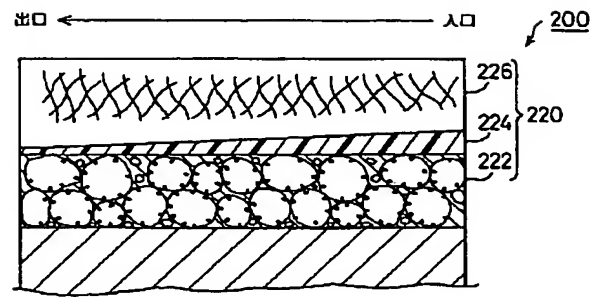
【図3】



【図6】



【図 7】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-295728

(43)Date of publication of application : 21.10.1994

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
// H01M 8/02  
H01M 8/10

---

(21)Application number : 05-081653 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1993 (72)Inventor : AOYAMA HIROKO  
UCHIDA MAKOTO  
EDA NOBUO

---

(54) ELECTRODE FOR SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL AND FUEL  
CELL USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrode for a solid high polymer type fuel cell which exhibits high gas permeability and has low resistance and a solid high polymer type fuel cell formed by using it by using a carbon paper which has a large pore diameter and has the optimal porosity and has small specific resistance and has a small thickness, as a gas diffusive layer.

CONSTITUTION: A material obtained by carrying out water repellent treatment by fluororesin on a carbon paper which is composed of carbon fiber formed by using polyacrylonitrile as a raw material and has a thickness of 0.1-0.3mm, is used as a gas diffusive layer. Thereby, the gas diffusive layer and an electrode can be made thin, and gas permeability of the electrode for a solid high polymer type fuel cell can be heightened, and the resistance can be also reduced.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.12.1998

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection] 24.04.2001

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3547013

[Date of registration] 23.04.2004

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295728

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
// H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-81653

(22)出願日 平成5年(1993)4月8日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

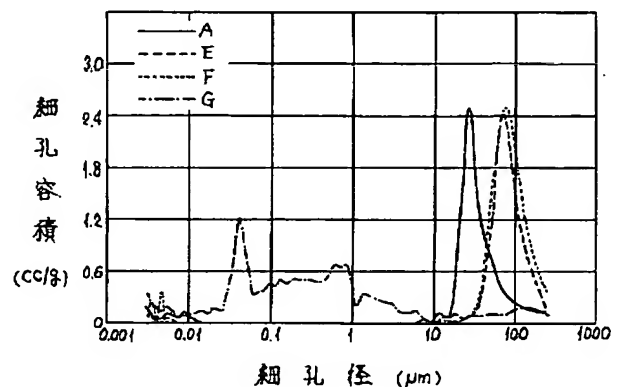
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた燃料電池

## (57)【要約】

【目的】 固体高分子型燃料電池用電極であり、気孔径が大きく、最適な気孔率を有し、固有抵抗が小さくかつ厚みの小さい炭素紙をガス拡散層に用いることにより、高い気体透過能を示し、かつ低い抵抗の固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【構成】 ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.1～0.3mmの炭素紙にフッ素樹脂による撥水処理を行ったものをガス拡散層に用いる。これにより、ガス拡散層および電極の薄層化が可能となり、固体高分子型燃料電池用電極の気体透過能を高め、かつその抵抗を減少させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる炭素紙にフッ素樹脂による撥水处理を行ったガス拡散層を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 2】 厚みが 0.1～0.3mm の炭素紙を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 3】 気孔率が 45～70% である撥水处理された炭素紙を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 4】 厚み方向の固有抵抗が  $80\text{ m}\Omega\text{ cm}$  以下である炭素紙を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 5】 上記フッ素樹脂量が 30～60 重量% であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 6】 上記フッ素樹脂が 4 フッ化エチレンと 6 フッ化プロピレンとの共重合体であることを特徴とする請求項 5 記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 7】 請求項 1 記載の電極を正極もしくは負極の少なくとも一方に用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料として純水素、またはメタノールや化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池の触媒及びそれを用いた電極およびそれを用いた燃料電池に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池では、電極基板を兼ねた多孔質のガス拡散層上に、貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂とを混合して形成したガス拡散電極を用いる。この多孔質のガス拡散層として、特開平 3-102774 号公報では炭素粉末と PTFE からなるシートを、特開昭 64-50364 号公報ではフッ素樹脂で撥水処理した炭素粉末をホットプレスによって成型したものを用いている。また、リン酸型燃料電池用電極は固体高分子型燃料電池用電極と同様の構造であるので、固体高分子型燃料電池への応用が可能であり、例えば特公昭 61-51386 号公報では炭素繊維からなる多孔質の炭素紙をガス拡散層に用いている。

【0003】 固体高分子型燃料電池では、電解質に固体高分子電解質であるイオン交換膜を用いる。このイオン交換膜は水で膨潤した状態でなければイオン伝導性を示

さない。そのため固体高分子型燃料電池では 60～100℃ で加湿した燃料ガスおよび酸化ガスを導入し、イオン交換膜へ水の供給を行う。しかし加湿を行うことによって燃料ガスおよび酸化ガスが希釈されるため、優れた放電特性および高い電流密度を得るためには、電極のガス拡散層には高いガス透過能が必要となる。また、高電流密度を得るためには電池の内部抵抗を減少させる、すなわち電極の構成材料の抵抗を減少させることが重要となっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の炭素粉末とフッ素樹脂からなるシートや、撥水処理した炭素粉末をプレスによって成型したガス拡散層では、細孔径が小さいために十分に高いガス透過能を有する電極が得られない。さらに、このようなガス拡散層ではフッ素樹脂が 50～70 wt % と多く、抵抗が大きくなるという欠点を有していた。また、リン酸型燃料電池用電極で用いられる多孔質の炭素紙は細孔径、気孔率は共に大きく、高いガス透過能を有するが、セルロースやピッチを炭素繊維の原料とするために曲げ強度が数十～150 kg/cm<sup>2</sup> と低く、炭素紙の厚みを 0.3mm 以下にすることが困難であった。そのため、電極の薄層化による電池の内部抵抗の減少が困難となり、その結果、優れた放電特性が得られなかった。

【0005】 本発明は上記従来の課題を解決するもので、気孔径が大きく、最適な気孔率を有し、固有抵抗が小さくかつ薄い炭素紙をガス拡散層に用いることによって、高いガス透過能を有し、かつ低い抵抗の固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために、本発明はポリアクリロニトリル（以下 PAN とする）を原料とする炭素繊維からなる炭素紙をフッ素樹脂で撥水处理したガス拡散層を用いた固体高分子型燃料電池用電極およびその電極を用いた固体高分子型燃料電池である。さらに炭素紙の厚みを 0.1～0.3mm にしてなるものである。

## 【0007】

【作用】 このガス拡散層を用いることによって、電極の薄層化が可能となり、電極のガス透過能が向上し、かつ電極の抵抗および電池の内部抵抗を減少させることが可能となった。

## 【0008】

【実施例】 以下、実施例によりさらに詳しく説明する。

## 【0009】

## 【表 1】



拡散層種類	炭素紙						導電性シート
	A	B	C	D	E	F	
炭素繊維の原料	ポリアクリロニトリル						ピッチ
曲げ強度/kgcm <sup>-2</sup>	400						150
固有抵抗/mΩcm (厚さ方向)	80						75
厚み/mm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.44	0.4	0.18
気孔率/%	60	58	55	54	61	69	55

【0010】電極基板として、(表1)に示す原料の異なる炭素繊維からなり、撥水処理を行った厚み及び固有抵抗の異なる炭素紙、およびPTFEを添加した炭素微粉末からなるシートを用いた。気孔率および細孔径分布の測定には水銀ポロシメーター(島津製作所製)を用いた。

(実施例1)白金触媒を10～25重量%担持させた炭素微粉末を、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEとする)を25～70重量%添加することによって

撥水処理した炭素微粉末と混合し、触媒層用混合粉末とした。この混合粉末を、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体からなるフッ素樹脂(以後FEPと略す)を重量比で30～60%添加した、PANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.1mmの炭素紙Aに散布し、予備成型した。この成型体を340～380℃の温度、5～20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスしてガス拡散電極を作成し、この電極上にイオン交換樹脂溶液を塗布した電極をA'とする。イオン交換樹脂溶液は、米国

5

デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換樹脂粉末の5重量%溶液を用いた。

【0011】白金量は0.01~0.5mg/cm<sup>2</sup>、イオン交換樹脂量は0.3~1.0mg/cm<sup>2</sup>とした。電極A'とイオン交換膜とを120~160℃の温度、20~60kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスし、負極とイオン交換膜と正極との接合を行った。この接合体を用いて図1に示した固体高分子型燃料電池の単セルCAを作成した。図1中、10はイオン交換膜を示し、本実施例および比較例では米国デュポン社製のNafion117を用いた。11および12はそれぞれ負極および正極を示した。

(実施例2) 実施例1において、電極基板にPANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.2mmの炭素紙Bを用いて電極B'および単セルCBを作製した以外は実施例1と全く同じである。

(実施例3) 実施例1において、電極基板にPANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.3mmの炭素紙Cを用いて電極C'および単セルCCを作製した以外は実施例1と全く同じである。

(実施例4) 実施例1において、電極基板にPANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.4mmの炭素紙Dを用いて電極D'および単セルCDを作製した以外は実施例1と全く同じである。

(比較例1) 実施例1において、電極基板にセルローズを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.44mmの炭素紙Eを用いて電極E'および単セルCEを作製した以外は実施例1と全く同じである。

(比較例2) 実施例1において、電極基板にピッチを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.4mmの炭素紙Fを用いて電極F'および単セルCFを作製した以外は実施例1と全く同じである。

(比較例3) 実施例1において、電極基板にPTFEを50~70重量%添加した炭素微粉末からなる導電性シートGを用いて電極G'および単セルCGを作製した以外は実施例1と全く同じである。

【0012】図2に本発明の実施例の炭素紙Aおよび比較例の炭素紙E、F、導電性シートGの細孔分布を示した。なお本実施例の炭素紙B、C、Dは炭素紙Aとほぼ同じ細孔分布を示した。炭素紙Aでは直径10~100μmの細孔が全細孔容積の大部分を占めているのに対し、炭素紙E、Fでは直径40~300μmの細孔が全細孔容積の大部分を占めている。また、導電性シートGでは直径0.02~1μmの細孔が全細孔容積の大部分を占めていることがわかる

【0013】

【表2】

6

拡散層種類	炭素紙	導電性シート	気体透過速度 cc/cm <sup>2</sup> scmHg
	A		0.088
	B		0.086
	C		0.083
	D		0.079
	E		0.084
	F		0.100
		G	0.061

【0014】(表2)に本発明の実施例および比較例の電極の気体透過速度を示した。気体透過速度の測定は、Nafionを塗布しない電極を用いて加湿しない酸素の透過速度を石鹼膜法によって測定した。本発明の実施例の電極A'、B'、C'、D'の気体透過速度はそれぞれ0.088、0.086、0.083、0.079cc/cm<sup>2</sup> scmHgであり、拡散層の厚みが小さくなるに伴って気体透過速度は大きくなることわかる。また、比較例の電極E'、F'、G'の気体透過速度がそれぞれ、0.084、0.100、0.061cc/cm<sup>2</sup> scmHgであ

った。本実施例の電極D'と比較例の電極E'、F'はその厚みがほぼ同じであるが、その気体透過速度は電極F'、E'、D'の順に大きくなった。(表1)より、ガス拡散層の気孔率は、本実施例の炭素紙Dでは54%であるのに対し、比較例の炭素紙E、Fではそれぞれ61%、69%であった。このことより拡散層の厚みが同じであれば、拡散層の気孔率が大きいほど電極の気体透過速度が大きくなることがわかる。

【0015】また、比較例の電極G'は拡散層が最も薄いとそのガス透過速度は最も小さかった。これは図2に示したように、実施例および比較例の炭素紙ではその細孔容積の大部分が直径10~300 $\mu$ mの細孔で占められているのに対し、導電性シートGは直径10~300 $\mu$ mの細孔は細孔容積の8%しか占めておらず、直径0.02~1 $\mu$ mの小さな孔が細孔容積の67%を占めている。このように導電性シートGは実施例および比較例の炭素紙と比較して孔径が非常に小さいために、電極G'はガス透過速度が最も小さくなったと考えられる。

【0016】なお本発明の実施例ではフッ素樹脂量を30~60重量%としたが、フッ素樹脂量が30%未満であると、フッ素樹脂が炭素繊維を完全に被覆できず、十分な撥水性を示さないために、加湿ガスに含まれる水で電極のフラッドイングが起こり、ガス透過能が低下する。また、フッ素樹脂量が60重量%を超えると拡散層がフッ素樹脂によって目詰まりし、気孔率が減少してガス透過能が低下する。このように本実施例および比較例の炭素紙の気孔率はフッ素樹脂の添加量によって可変であり、本実施例では撥水处理後の気孔率が54~60%のものを用いたが、撥水处理後の気孔率が45%以上であれば同様の効果が得られた。一方、フッ素樹脂の添加量を減少させて撥水处理後の炭素紙の気孔率を70%より大きくすると、十分な撥水性を示さずにフラッドイングを起こして気体透過能が低下した。

【0017】また、本発明の炭素紙はFEPを用いて撥水处理を行ったが、その他の撥水材としてPTFEが挙げられる。しかし、FEPは熔融粘度が $10^4 \sim 10^5$ ポイズであるのに対し、PTFEは熔融粘度が $10^{10} \sim 10^{11}$ ポイズと高い。そのため熱処理によって熔融するとFEPは流動性が生じて炭素繊維を均一に被覆するが、PTFEは流動性が生じないため、炭素繊維上に斑点状に分布する。よってPTFEによる撥水处理を行った拡散層を用いた電極は、撥水性の低下が起こり、電極の濡れによる目詰まりが起こって電極の気体透過能が低下する。

【0018】図3に本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電圧-電流特性をそれぞれ示した。なお放電試験は負極側に90℃の温度で加湿した水素ガスを、また酸素側に80℃の温度で加湿した酸素ガスをそれぞれ供給して行った。電池の内部抵抗は1kHzの交流で測定を行った。本発明の実施例の燃料電池CA、C

B、Cc、Cdは電流密度200mA/cm<sup>2</sup>において、それぞれ0.69、0.68、0.66、0.64Vの電池電圧を示した。一方、比較例の燃料電池CE、CF、CGは電流密度200mA/cm<sup>2</sup>においてそれぞれ、0.64、0.60、0.60Vの電池電圧を示した。

【0019】また、単電池の内部抵抗は実施例の燃料電池CA、CB、Cc、Cdではそれぞれ11.0、12.5、14.0、16.0m $\Omega$ であるのに対し、比較例の燃料電池CE、CF、CGではそれぞれ16.0m $\Omega$ 、19.0m $\Omega$ 、17.0m $\Omega$ であった。実施例の電池CA、CB、Cc、Cdでは、厚さ方向の固有抵抗が等しいためガス拡散層の厚みが小さくなるのに従って電極の抵抗が小さくなり、電池の内部抵抗が低くなる。同時にガス透過速度も大きくなることによって、電池の放電特性が向上する。また、ガス拡散層の厚みがほぼ等しい実施例の電池Cdと比較例の電池CE、CFを比較すると、実施例の電池Cdと比較例の電池CEはほぼ同じ特性を示したが、比較例の電池CFは、電池CdおよびCEより低い特性を示した。

【0020】(表1)より、炭素紙A~Dおよび炭素紙Eの固有抵抗はそれぞれ80、75m $\Omega$ cmとほぼ同じであるが、炭素紙Fの固有抵抗は120m $\Omega$ cmと大きい。その結果、電池CFでは、ガス拡散層の厚みがほぼ等しい。すなわち電極の厚みは等しいが、電池の内部抵抗が電池Cd、CEと比較して高くなり、オーム損が大きくなって200mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧が低くなったと考えられる。

【0021】さらに、本実施例の燃料電池CA、CB、Cc、Cdの限界電流密度はそれぞれ、670、625、570、500mA/cm<sup>2</sup>であり、ガス拡散層が薄い、すなわち電極の気体透過速度が大きくなるに従って、電池の限界電流密度が大きくなった。また、比較例の電池CE、CF、CGの限界電流密度はそれぞれ、520、450、410mA/cm<sup>2</sup>であった。電極F'の気体透過速度は最も大きい、電池CFの限界電流密度が小さくなった。これは、電池の内部抵抗が大きいためにオーム損による電圧降下が大きくなるためと考えられる。

【0022】このように固体高分子型燃料電池では、その放電特性を向上させるためには、気体透過速度が大きく、かつ抵抗の低い電極が必要である。このような電極を実現するには体積固有抵抗が小さく、かつより薄いガス拡散層を用いることが一つの手段としてあげられる。しかし、(表1)に示したようにセルロースやピッチを原料とする炭素繊維からなる炭素紙E、Fはその強度が数十から150kg/cm<sup>2</sup>と小さいために、その厚みを0.3mm以下にすることが困難であった。これに対し、PANを原料とする炭素繊維からなる炭素紙A~Dはその曲げ強度が400kg/cm<sup>2</sup>と非常に高いために0.1mmまで厚みを小さくすることが可能であり、よって電極の薄層化が実現し、気体透過速度が大きく、かつ抵抗の低い固

9

体高分子型燃料電池用電極を得ることができた。

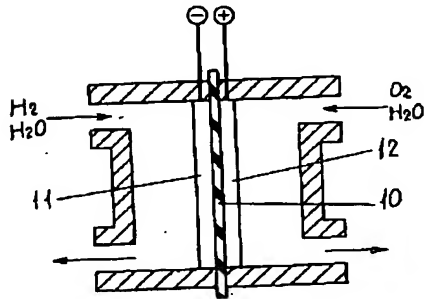
【0023】以上のことより本発明の電極を用いて固体高分子燃料電池を構成することによって、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現することが可能となった。

【0024】なお、本実施例では、固体高分子型燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガスやナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、また、酸化剤として空気を用いた固体高分子型燃料電池に適用することも可能である。

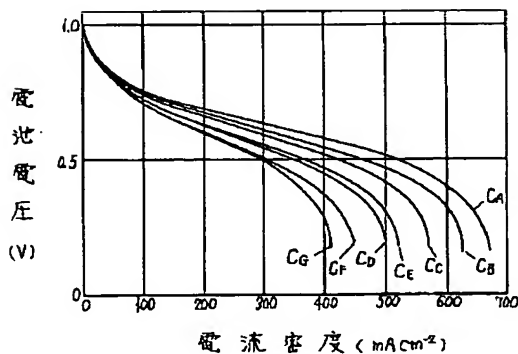
【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる炭素紙を撥水処理したガス拡散層を用いることによって、ガス拡

【図1】



【図3】



10

散層および電極の薄層化が可能となり、ガス透過能を向上させることが可能となった。さらに、電極の抵抗および電池の内部抵抗を減少させることが可能となり、放電特性の優れた固体高分子型燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の単電池の断面図

【図2】本発明の実施例および比較例のガス拡散層の細孔分布を示した図

【図3】本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電流-電圧特性を示した図

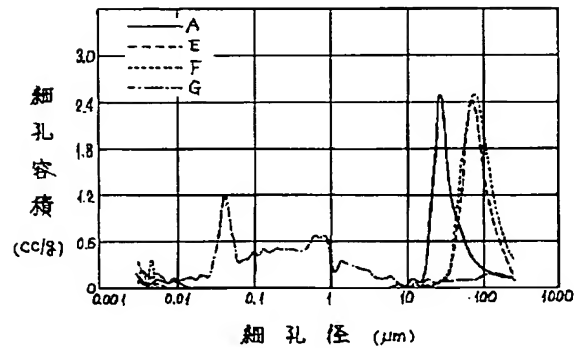
【符号の説明】

10 イオン交換膜

11 負極

12 正極

【図2】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-235736

(43)Date of publication of application : 02.09.2005

---

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
// H01M 8/10

---

(21)Application number : 2004-351253 (71)Applicant : AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.2004 (72)Inventor : TSUKANE TAKAHIDE

---

(30)Priority

Priority number : 2004014844 Priority date : 22.01.2004 Priority country : JP

---

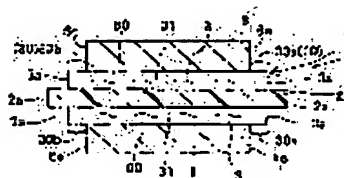
## (54) FILM ELECTRODE JUNCTION FOR FUEL CELL, ITS METHOD OF MANUFACTURE AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film electrode junction for an advantage fuel cell in improving further durability, prolonging the service life and improving the quality of an electrolyte film, and to provide its method of manufacture and the fuel cell.

SOLUTION: The film electrode junction for a fuel cell 1 is provided with the electrolyte film 2 and a gas dispersion electrode 3, adhered to both sides of the electrolyte film 2 in the direction of its thickness. At least one part of an outer periphery area 30 of the gas dispersion electrode 3 has an adherence force with respect to the electrolyte film 2 set smaller in a central area 31 of the gas dispersion electrode 3.

Damages to the film part, facing the part of the gas dispersion electrode 3 in the electrolyte film 2, are suppressed in pressurizing process.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-235736

(P2005-235736A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 8/02

// H01M 8/10

F1

H01M 8/02

H01M 8/10

E

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2004-351253 (P2004-351253)

(22) 出願日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(31) 優先権主張番号 特願2004-14844 (P2004-14844)

(32) 優先日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 津兼 堂秀

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ

ン精機株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB02 CX04 CX07 EE18

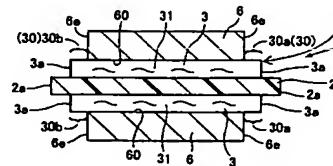
HH02 HH03 HH09

(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜電極接合体及びその製造方法、燃料電池

(57) 【要約】

【課題】電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化、品質の向上を図るのに有利な燃料電池用膜電極接合体及びその製造方法、並びに燃料電池を提供する。

【解決手段】燃料電池用膜電極接合体1は、電解質膜2と、電解質膜2にこれの厚み方向の両側に接合されたガス拡散電極3とを有する。ガス拡散電極3の外縁領域30の少なくとも一部は、ガス拡散電極3の中央領域31よりも電解質膜2に対する接合力が小さく設定されている。加圧工程において、電解質膜2のうちガス拡散電極3の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制されている。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イオン伝導性をもつ電解質膜と、前記電解質膜にこれの厚み方向の両側に接合されたガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極とを有する燃料電池用膜電極接合体において、

前記ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部は、前記ガス拡散電極の中央領域よりも、前記電解質膜に対する接合力が小さく設定されており、

前記電解質膜のうち前記ガス拡散電極の当該一部に對面する膜部分の損傷が抑制されていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 2】

請求項 1 において、前記ガス拡散電極は導電性をもつ材料で形成された多孔質体を基材として形成されていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、前記ガス拡散電極は、ガス拡散性及び導電性を有するガス拡散層と、前記ガス拡散層と前記電解質膜との間に位置する触媒層とを備えていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 4】

請求項 1～3 のうちのいずれか一項において、前記ガス拡散電極の当該一部は、前記ガス拡散電極の外縁領域の辺部に沿った縁領域であることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 5】

請求項 1～3 のうちのいずれか一項において、前記ガス拡散電極の当該一部は、前記ガス拡散電極の外縁領域の角部領域であることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 6】

請求項 3～5 のうちのいずれか一項において、前記ガス拡散層の投影面積は前記触媒層の投影面積よりも大きく設定されており、前記ガス拡散層のうち前記触媒層の外端よりも外側に位置する前記外縁領域の少なくとも一部は、前記ガス拡散層の中央領域よりも、前記電解質膜に対する接合力が小さく設定されていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 7】

イオン伝導性をもつ電解質膜と、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極とを用意する準備工程と、

2 個 1 組の前記ガス拡散電極の間に前記電解質膜を配置して積層体を形成した状態で、加圧体で前記積層体を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程とを実施する燃料電池用膜電極接合体の製造方法において、

前記加圧工程において、前記ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部の加圧状態を、前記ガス拡散電極の前記中央領域の加圧状態よりも小さく、または、無加圧と

することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 7 において、前記加圧工程は、前記ガス拡散電極の投影面積よりも小さな投影面積をもつ加圧体により実施されることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 7 または 8 において、前記ガス拡散電極は導電性をもつ材料で形成された多孔質体を基材として形成されていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

## 【請求項 10】

請求項 7 または 8 において、前記ガス拡散電極は、ガス拡散性及び導電性を有するガス拡散層と、前記ガス拡散層と前記電解質膜との間に位置する触媒層とを備えていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 11】

請求項 10 において、前記加圧工程は、前記ガス拡散層の投影面積よりも小さな投影面積をもつ加圧体により実施されることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 12】

イオン伝導性をもつ電解質膜と、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散層とを用意する準備工程と、

2 個 1 組の前記ガス拡散層の間に前記電解質膜を配置すると共に、各前記ガス拡散層と前記電解質膜との間に触媒層を配置した積層体を形成した状態で、

加圧体で前記積層体を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程とを実施する燃料電池用膜電極接合体の製造方法において、

前記加圧工程において、前記ガス拡散層の外縁領域の少なくとも一部の加圧状態を、前記ガス拡散層の前記中央領域の加圧状態よりも小さく、または、無加圧とすることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 13】

請求項 6～12 のうちのいずれか一項において、前記加圧工程は、前記ガス拡散層の投影面積よりも小さな投影面積をもつ加圧体により実施されることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 14】

請求項 9～13 のうちのいずれか一項において、前記加圧体の投影面積は、前記触媒層の投影面積と同一または前記触媒層の投影面積よりも大きく設定されていることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

## 【請求項 15】

請求項 9～14 のうちのいずれか一項において、前記加圧工程は、前記触媒層よりも大きな投影面積を有する前記ガス拡散層に前記触媒層を積層する第 1 積層工程と、前記ガス拡散層に積層されている触媒層に前記電解質

膜を積層する第2積層工程とを含むことを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項16】

請求項9～14のうちのいずれか一項において、前記加圧工程は、前記触媒層を前記電解質膜の表裏に積層する第1積層工程と、前記電解質膜に積層されている前記触媒層に、前記触媒層の投影面積よりも大きな投影面積を有する前記ガス拡散層を積層する第2積層工程とを含むことを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項17】

請求項7～16のうちのいずれか一項において、加圧状態が小さい部分または無加圧の部分について、前記電解質膜と前記ガス拡散電極との間に、電解質を追加することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項18】

イオン伝導性をもつ電解質膜と、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極とを用意する準備工程と、

2個1組の前記ガス拡散電極の間に前記電解質膜を配置して積層体を形成した状態で、加圧体で前記積層体を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程とを実施する燃料電池用膜電極接合体の製造方法において、

前記準備工程において、前記ガス拡散電極の中央領域よりも前記ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部が多めに加圧されるように、前記電解質膜に接合される前記前記ガス拡散電極をこれの厚み方向に予備加圧することを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項19】

燃料電池用膜電極接合体を具備する燃料電池であって、前記燃料電池用膜電極接合体は、請求項1～請求項18のうちのいずれか一項に記載されている膜電極接合体であることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質膜の厚み方向の両側にガス拡散電極を配置する燃料電池用膜電極接合体及びその製造方法、並びに燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、燃料電池用膜電極接合体（以下、MEAともいう、Membrane Electrode Assembly）は、イオン伝導性をもつ電解質膜と、電解質膜にこれの厚み方向の両側に接合されたガス拡散性及び導電性をもつ2個1組のガス拡散電極とを有する。発電の際には、一方のガス拡散電極には燃料が供給され、他方のガス拡散電極には酸化剤が供給される。

【0003】

特許文献1には、電解質膜に接合する前のガス拡散電

極をプレス型で加圧する技術が開示されている。特許文献1には、ガス拡散電極の表面における毛ばちが抑制されると記載されている。

【0004】

また特許文献2には、電解質膜と電解質膜に厚み方向の両側に接合されたガス拡散電極とを有するMEAをもつ燃料電池が開示されている。このものによれば、ガス拡散電極の平面視において、四角形状をなすガス拡散電極の角部にアール部が形成されている。特許文献2には、電解質膜に収縮が生じたとしても、電解質膜の破損が抑制されると記載されている。

【特許文献1】特開2003-234106号公報

【特許文献2】特開平6-338335号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前述したように、MEAは、イオン伝導性をもつ電解質膜と、電解質膜にこれの厚み方向の両側に接合されたガス拡散性及び導電性をもつ2個1組のガス拡散電極とを有する。上記したMEAにおいては、燃料電池の更なる高品質化が要請されている。このため電解質膜の更なる耐久性の向上、更なる長寿命化が要請されている。

【0006】

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、電解質膜の更なる耐久性の向上、更なる長寿命化を図るのに有利な燃料電池用膜電極接合体（MEA）及びその製造方法、並びに燃料電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、燃料電池のMEAについて鋭意開発を進めている。そして、MEAは、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極と電解質膜とを接合して形成されているが、ガス拡散電極の外縁領域（殊に、角部領域）に改良を施せば、電解質膜の更なる耐久性の向上、更なる長寿命化を図るのに有利であることを知見し、この知見に基づいて本発明を完成させた。

【0008】

（1）即ち、様相1に係る燃料電池用膜電極接合体（MEA）は、イオン伝導性をもつ電解質膜と、電解質膜にこれの厚み方向の両側に接合されたガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極とを有する燃料電池用膜電極接合体において、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されており、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制されていることを特徴とするものである。

【0009】

本明細書でいうガス拡散電極は、燃料や酸化剤を透過させるガス透過性及び導電性を有するものであり、主要



案であるガス拡散層を有していれば良いという意味である。

#### 【0010】

ガス拡散電極の外縁領域は、ガス拡散電極の外縁に沿った領域の全部または一部を意味し、ガス拡散電極の辺状領域、角部領域を含む意味である。このMEAでは、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されている（無加圧状態も含む）。この結果、加圧してMEAを形成する際に、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制されている。

#### 【0011】

MEAを燃料電池に組み込んで使用する際において、電解質膜の膨張及び収縮が繰り返して発生することがある。この場合においても、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されているため、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。従って、電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化を図り、MEAの更なる高品質化を図ることができる。外縁領域の少なくとも一部について接合力が小さく設定されているとは、電解質膜に対する接合力が0である場合（無加圧状態）も含む。なお、触媒層は電解質膜とガス拡散電極との境界域に存在することができる。この場合、触媒層を電解質膜の面に付着させても良いし、ガス拡散電極の面に付着させても良い。

#### 【0012】

ここで、好ましくは、ガス拡散電極の当該一部は、ガス拡散電極の外縁領域の辺部に沿った縁領域である形態を採用することができる。辺部は、角部領域を含む辺部でも、角部領域を含まない辺部でも良い。また好ましくは、ガス拡散電極の当該一部は、ガス拡散電極の外縁領域の角部領域である形態を採用することができる。

#### 【0013】

(2) 様相2に係る燃料電池用膜電極接合体によれば、上記した特徴に加えて、ガス拡散電極の当該一部は、ガス拡散電極の外縁領域の角部領域であることを特徴とする。ガス拡散電極の外縁領域のうち、殊に角部領域では応力集中が発生し易いため、電解質膜のうちガス拡散電極の角部領域に対面する膜部分が損傷しやすい。このため、ガス拡散電極の外縁領域の角部領域については、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されていれば、加圧してMEAを製造するときに、電解質膜のうちガス拡散電極の角部領域に対面する膜部分の損傷が抑制される。なお、角部領域が複数存在する場合には、角部領域の角度にもよるが、全部または過半数の角部領域について、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されていることが好ましい。更に、燃料電池として使用する際に

において、電解質の膨張及び収縮が繰り返して発生したとしても、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制されている。従って、電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利であり、MEAの更なる高品質化を図ることができる。

#### 【0014】

(3) 様相3に係る燃料電池用膜電極接合体の製造方法は、イオン伝導性をもつ電解質膜と、ガス拡散性及び導電性をもつ2個1組のガス拡散電極とを用意する準備工程と、ガス拡散電極の間に電解質膜を配置し積層体を形成した状態で、加圧体で積層体を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程とを実施する燃料電池用膜電極接合体の製造方法において、加圧工程において、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部の加圧状態を、ガス拡散電極の中央領域の加圧状態よりも小さく、または、無加圧とすることを特徴とするものである。

#### 【0015】

この製造方法によれば、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されている（無加圧状態も含む）。この結果、加圧工程を実施するとき、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。更に、MEAを燃料電池として組み込む際において、電解質の膨張及び収縮が繰り返して発生したとしても、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。従って、電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利であり、MEAの更なる高品質化を図ることができる。

#### 【0016】

(4) 様相4に係る燃料電池用膜電極接合体の製造方法は、イオン伝導性をもつ電解質膜と、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散層とを用意する準備工程と、

2個1組のガス拡散層の間に電解質膜を配置すると共に、各ガス拡散層と電解質膜との間に触媒層を配置した積層体を形成した状態で、

加圧体で積層体を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程とを実施する燃料電池用膜電極接合体の製造方法において、

加圧工程において、ガス拡散層の外縁領域の少なくとも一部の加圧状態を、ガス拡散層の中央領域の加圧状態よりも小さく、または、無加圧とすることを特徴とするものである。

#### 【0017】

この製造方法によれば、ガス拡散層の外縁領域の少なくとも一部は、ガス拡散層の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されている（無加圧状態も含む）。この結果、加圧工程を実施するとき、電解質膜のうちガス拡散層の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。更に、MEAを燃料電池として組み込む際に

において、電解質の膨張及び収縮が繰り返して発生したとしても、電解質膜のうちガス拡散層の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。従って、電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利であり、MEAの更なる高品質化を図ることができる。

#### 【0018】

(5) 様相 5 に係る燃料電池用膜電極接合体の製造方法によれば、上記した特徴に加えて、加圧状態が小さい部分または無加圧の部分について、電解質膜とガス拡散電極との間に、電解質を追加することを特徴とする。加圧工程において加圧状態が小さい部分または無加圧の部分については、電解質膜とガス拡散電極との間の接合性が他の部分よりも低下し、イオン伝導性が局部的に低下するおそれがある。そこで、加圧状態が小さい部分または無加圧の部分について、電解質膜とガス拡散電極との間に電解質を追加する。追加した状態で加圧工程を実施する。

#### 【0019】

(6) 様相 6 に係る燃料電池用膜電極接合体の製造方法は、イオン伝導性をもつ電解質膜と、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極とを用意する準備工程と、2 個 1 組のガス拡散電極の間に電解質膜を配置して積層体を形成した状態で、加圧体で積層体を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程とを実施する燃料電池用膜電極接合体の製造方法において、

準備工程において、ガス拡散電極の中央領域よりもガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部（角部領域を含む）が多めに加圧されるように、電解質膜に接合される前のガス拡散電極をこれの厚み方向に予備加圧することを特徴とするものである。

#### 【0020】

様相 6 に係る製造方法によれば、準備工程において、電解質膜に接合される前のガス拡散電極をこれの厚み方向に予備加圧する。この予備加圧のとき、ガス拡散電極の中央領域よりも、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部を多めに加圧する。この結果、ガス拡散電極の中央領域の厚みよりも、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部の厚みは薄くなる。このため、2 個 1 組のガス拡散電極の間に電解質膜を配置した状態で、加圧体でガス拡散電極を厚み方向に加圧して燃料電池用膜電極接合体を形成する加圧工程を実施するとき、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部（角部領域を含む）は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定される（無加圧状態も含む）。この結果、上記加圧工程を実施するとき、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。更に、燃料電池として使用する際において、電解質の膨張及び収縮が繰り返して発生したとしても、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制される。従って、電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化

を図るのに有利であり、MEAの更なる高品質化を図ることができる。

#### 【0021】

(7) 様相 7 に係る燃料電池は、燃料電池用膜電極接合体を具備する燃料電池であって、燃料電池用膜電極接合体 (MEA) は、各様相のうちのいずれかに記載されている膜電極接合体であることを特徴とするものである。

#### 【0022】

10 このMEAでは、ガス拡散電極の外縁領域の少なくとも一部は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されている。この結果、加圧してMEAを形成する際に、電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制されている。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明によれば、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極の外縁領域のうちの少なくとも一部は、ガス拡散電極の中央領域よりも電解質膜に対する接合力が小さく設定されている。このため電解質膜のうちガス拡散電極の当該一部に対面する膜部分の損傷が抑制されている。従って、電解質膜の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利であり、MEAの更なる高品質化を図ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0024】

##### (実施形態 1)

本発明の実施形態 1 について図 1～図 3 を参照して説明を加える。燃料電池用膜電極接合体 1（以下MEAともいう）は、イオン伝導性（プロトン伝導性）をもつシート状をなす電解質膜 2 と、電解質膜 2 にこれの厚み方向の両側に接合された 2 個 1 組のシート状をなすガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極 3（ガス拡散層）とを有する。なお、2 個 1 組のガス拡散電極 3 は同種または同系の材質とするが、場合によっては、異なる材質のものでも良い。

#### 【0025】

電解質膜 2 は固体高分子型（例えば炭化フッ素系及び／または炭化水素系）である。電解質膜 2 は、ガス拡散電極 3 よりも大きな表面積をもつ実質的に四角形状をなしている。電解質膜 2 は、互いに対向する 2 個 1 組の一边部 2 a と、一边部 2 a に隣設すると共に互いに対向する 2 個 1 対の他辺部 2 b とを有する。

#### 【0026】

ガス拡散電極 3 は、電解質膜 2 よりも小さな表面積をもつ実質的に四角形状をなしている。ガス拡散電極 3 は、互いに対向する 2 個 1 組の一边部 3 a と、一边部 3 a に隣設すると共に互いに対向する 2 個 1 対の他辺部 3 b とを有する。一方のガス拡散電極 3 は、燃料（例えば水素ガス、水素含有ガス等）が供給される燃料電極を形成

する。他方のガス拡散電極3は、酸化剤（例えば酸素ガス、酸素含有ガス）が供給される酸化剤電極を形成する。

#### 【0027】

上記したガス拡散電極3はガス拡散性及び導電性をもつものである。ガス拡散電極3は、導電性をもつ材料で形成された多孔質体を基材として形成されている。本実施形態では、図3に示すように、ガス拡散電極3は、ガス拡散性及び導電性を有する多孔質体であるガス拡散層37と、ガス拡散層37と電解質膜2との間に位置する触媒層38とを備えている。MEA1の製造過程では、触媒層38は、当初はガス拡散層37に積層されていても良いし、電解質膜2に積層されていても良い。

#### 【0028】

ガス拡散層37の投影面積と触媒層38の投影面積とは、実質的に同一である。ガス拡散層37の投影面積とは、ガス拡散層37の面垂直方向に投影したときにおける面積をいう。触媒層38の投影面積とは、触媒層38の面垂直方向に投影したときにおける面積をいう。

#### 【0029】

ガス拡散電極3の主要素であるガス拡散層37は、燃料や酸化剤を透過させるガス透過性を有するように、導電性をもつ材料（例えばカーボン繊維等の繊維状導電体）を基材として多孔質に形成されている。ガス拡散電極3のガス拡散層37、例えば、カーボクロスまたはカーボンペーパーを基材として、あるいは、カーボン繊維を抄紙した抄紙シート等を基材として形成することができるが、これらに限定されるものではない。触媒層38は白金またはロジウム等の触媒成分及び電解質成分を主要素としている。

#### 【0030】

ガス拡散電極3の外縁領域30は枠形状（図1において×印を付した部分）をなしており、一辺部3aを形成するように一辺部3aに沿った縁領域30a、30bと、他辺部3bを形成するように他辺部3bに沿った縁領域30c、30dを有する。本実施形態によれば、ガス拡散電極3の外縁領域30（縁領域30a、30b、30c、30d）については、ガス拡散電極3の中央領域31よりも、電解質膜2に対する接合力が小さく設定されている（弱加圧状態、無加圧状態を含む）。この結果、電解質膜2のうち、ガス拡散電極3の当該外縁領域30（縁領域30a、30b、30c、30d）に対面する膜部分の損傷が抑制されている。

#### 【0031】

本実施形態によれば、MEA1の製造方法としては次のように行なう。まず、シート状の電解質膜2と、シート状の2個1組のガス拡散電極3とが用意される。次に、2個1組のガス拡散電極3の間に電解質膜2を配置して積層体9を形成する。積層体9では、ガス拡散電極3の主要素であるガス拡散層37と電解質膜2との境界域

に、白金等の触媒及び電解質とを主要成分とする触媒ペースト（触媒層38）を存在させておくことが好ましい。この場合、触媒ペーストで形成される触媒層38を電解質膜2の表面に付着させても良いし、ガス拡散層37の表面に付着させても良い。従って触媒層38はガス拡散電極3の主要素であるガス拡散層37と電解質膜2との境界域に存在することができる。

#### 【0032】

加圧工程では、加圧体として機能する2個1組の加圧盤6を用いる。加圧盤6は、互いに対向する2個1組の一边部6eと、一边部6eに隣設すると共に互いに対向する2個1組の他辺部6fをもつ。加圧盤6は互いに対向する加圧面60を有する。各加圧盤6の加圧面60の間に積層体9を配置する。加圧盤6は内部熱源または外部熱源により所定の温度に加熱されている。加圧盤6の温度は例えば80～200℃とすることができるが、これに限られるものではない。

#### 【0033】

そして、加圧盤6を作動させることにより、2個1組の加圧盤6の加圧面60の間隔を狭め、積層体9を厚み方向に加圧盤6の加圧面60によりホットプレスで加圧する。これにより積層体9のガス拡散電極3を厚み方向に加圧し、2個1組のガス拡散電極3と電解質膜2とを接合させ、MEA1を形成する。

#### 【0034】

このとき、図1に示すように、加圧盤6の一方向のサイズS1は、ガス拡散電極3の一方向のサイズS2よりも小さく設定されている。同様に、加圧盤6の他方向のサイズS1bは、ガス拡散電極3の他方向のサイズS2bよりも小さく設定されている。上記したサイズの大小関係は投影面積の大小関係に対応する。従って、加圧盤6の加圧面60の投影面積はガス拡散電極3の投影面積よりも小さい。

#### 【0035】

このような本実施形態によれば、上記した加圧工程において、ガス拡散電極3のうち加圧盤6の加圧面60に対面する部分は、加圧盤6の加圧面60によって効果的に加圧される。この結果、ガス拡散電極3の中央領域31と電解質膜2との接合力は、大きいものとなる。これによりガス拡散電極3と電解質膜2との間におけるイオン伝導性が良好に確保される。更に、複数のMEA1を並設させつつガス配流板と共に燃料電池として組み付けるとき、ガス拡散電極3及び電解質膜2の位置ずれが抑えられ、燃料電池の高品質化に寄与することができる。

#### 【0036】

しかしながら、前記したように、加圧盤6の加圧面60の投影面積はガス拡散電極3の投影面積よりも小さい。このためガス拡散電極3のうち加圧盤6の加圧面60のサイズS1よりも大きい部分は、加圧盤6では加圧されず、加圧工程において実質的には無加圧とされる。同

様に、ガス拡散電極 3 のうちの加圧盤 6 の加圧面 60 のサイズ S1b よりも大きい部分は、加圧されず、加圧工程において実質的には無加圧とされる。

#### 【0037】

即ち、加圧工程において、ガス拡散電極 3 のうち枠形状をなす外縁領域 30（縁領域 30a, 30b, 30c, 30d）については、ガス拡散電極 3 の中央領域 31 よりも、電解質膜 2 に対する接合力は相対的に小さくなり、弱加圧状態または無加圧状態とされる。

#### 【0038】

このため上記した加圧工程において、ガス拡散電極 3 の主要素であるガス拡散層 37 の外縁領域 30（縁領域 30a, 30b, 30c, 30d）が電解質膜 2 の表面に過剰に接合されることが未然に防止される。故に、上記した加圧工程を実施するとき、あるいは、MEA1 をガス配流板と共に燃料電池として組み付けたとき、電解質膜 2 のうちガス拡散電極 3 の主要素であるガス拡散層 37 の外縁領域 30（縁領域 30a, 30b, 30c, 30d）に対面する部分の膜損傷を抑えるのに有利となる。従って、電解質膜 2 の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利である。

#### 【0039】

##### （実施形態 2）

本発明の実施形態 2 について図 4～図 6 を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態 1 と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態 1 と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態 1 と相違する部分を中心として説明する。図 6 に示すように、本実施形態に係る MEA1 は、電解質膜 2 と、電解質膜 2 にこれの厚み方向の両側に接合されたガス拡散性及び導電性をもつ 2 個 1 組のガス拡散電極 3 とを有する。

#### 【0040】

本実施形態によれば、MEA1 の製造方法としては次のように行った。まず、電解質膜 2 と、2 個 1 組のガス拡散電極 3 とが用意される。次に、2 個 1 組のガス拡散電極 3 の間に電解質膜 2 を配置して積層体 9 を形成する。ガス拡散電極 3 は前述同様にガス拡散層と触媒層とを備えている。製造過程では、触媒層は、当初はガス拡散層の表面に積層されていても良いし、電解質膜 2 の表面に積層されていても良い。

#### 【0041】

そして、図 6 に示すように、加圧体としての 2 個 1 組の加圧盤 6 の間に積層体 9 を配置する。加圧盤 6 は互いに対向する平坦な加圧面 60 を有する。そして、実施形態 1 と同様に、2 個 1 組の加圧盤 6 の加圧面 60 の間隔を狭めることにより、加圧盤 6 の加圧面 60 で積層体 9 を厚み方向にホットプレスで加圧する。これにより積層体 9 を厚み方向に加圧し、ガス拡散電極 3 と電解質膜 2 とを接合させ、MEA1 を形成する。

#### 【0042】

図 4 に示すように平面視で、加圧盤 6 の角部は空間部 65 を有しており、空間部 65 に対応する部分には加圧面を有していない。ここで、上記した加圧工程を実施すると、ガス拡散電極 3 のうち加圧盤 6 の加圧面 60 に対面する部分は、加圧盤 6 の加圧面 60 により効果的に加圧される。この結果、ガス拡散電極 3 の中央領域 31 と電解質膜 2 との接合力は、大きいものとなる。これによりガス拡散電極 3 の中央領域 31 と電解質膜 2 との間におけるイオン伝導性が良好に確保される。更に、複数の MEA1 を並設させつつガス配流板と共に燃料電池として組み付けるとき、ガス拡散電極 3 及び電解質膜 2 の位置ずれが抑えられ、燃料電池の高品質化に寄与できる。

#### 【0043】

これに対して、上記した加圧工程を実施するときであっても、ガス拡散電極 3 のうちの加圧盤 6 の空間部 65 に対面する部分は、加圧されず、加圧工程において実質的に無加圧とされる。これによりガス拡散電極 3 の外縁領域 30 の角部領域 33 については、ガス拡散電極 3 の中央領域 31 よりも、電解質膜 2 に対する接合力は相対的に小さくなる。このため上記した加圧工程において、ガス拡散電極 3 の外縁領域 30 の角部領域 33 が電解質膜 2 に過剰に接合されることが未然に防止される。故に、加圧工程を実施するとき、あるいは、MEA1 をガス配流板と共に燃料電池として組み付けたとき、電解質膜 2 のうちガス拡散電極 3 の外縁領域 30 の角部領域 33 に対面する部分の膜損傷を抑えるのに有利となる。従って、電解質膜 2 の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利である。

#### 【0044】

##### （実施形態 3）

本発明の実施形態 3 について図 7～図 9 を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態 2 と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態 2 と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態 2 と相違する部分を中心として説明する。図 7 及び図 9 に示すように、加圧盤 6 は、加圧盤 6 の中央に相当する主面として機能する主加圧面 60A と、加圧盤 6 の角部に相当する副面 60B とを有する。副面 60B は、主加圧面 60A よりも、加圧の程度を軽減するように ΔM ぶん（図 9 参照）退避した凹状とされている。

#### 【0045】

ガス拡散電極 3 は前述同様にガス拡散層と触媒層とを備えている。製造過程では、触媒層は、当初はガス拡散層の表面に積層されていても良いし、電解質膜 2 の表面に積層されていても良い。

#### 【0046】

加圧工程では、実施形態 1 と同様に、加圧盤 6 の主加圧面 60A で積層体 9 を加圧する。この加圧工程を実施するとき、積層体 9 のガス拡散電極 3 のうち加圧盤 6 の主加圧面 60A に対面する部分は、加圧盤 6 の主加圧面

13

60Aにより効果的に加圧される。この結果、積層体9のガス拡散電極3の中央領域31と電解質膜2との接合力は、大きいものとなる。

## 【0047】

これに対して、上記した加圧工程を実施するとき、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極3のうちの加圧盤6の副面60Bに対面する部分については、その加圧力は、主加圧面60Aによる加圧力よりも小さくなる。その理由としては、副面60Bは、主加圧面60Aよりも $\Delta M$ ぶん退避した凹状とされているためである。このため加圧盤6の副面60Bによる加圧力は、主加圧面60Aよりも相対的に小さくなるか、あるいは、無加圧状態となる。このため上記した加圧工程を実施するとき、ガス拡散電極3の外縁領域30の角部領域33が電解質膜2に過剰に接合されることが未然に防止される。故に、加圧工程を実施するとき、あるいは、MEA1をガス配流板と共に燃料電池に組み付けたとき、電解質膜2のうちガス拡散電極3の外縁領域30に対面する部分の膜損傷を抑えるのに有利となる。従って、電解質膜2の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利である。

## 【0048】

## (実施形態4)

本発明の実施形態4について図10を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態3と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態3と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態3と相違する部分を中心として説明する。図8に示すように、加圧盤6は、加圧盤6の中央に相当する主加圧面60Aと、加圧盤6の角部に相当する副面60Bとを有する。副面60Bは、主加圧面60Aよりも $\Delta M$ ぶん退避した凹状とされている。

## 【0049】

本実施形態においても、ガス拡散電極3はガス拡散層と触媒層とを備えている。製造過程では、触媒層は、当初はガス拡散層に積層されていても良いし、電解質膜2に積層されていても良い。

## 【0050】

前述したように、ガス拡散電極3のうちの加圧盤6の副面60Bに対面する部分は、主加圧面60Aによる加圧力よりも小さくなる。このため加圧盤6の副面60Bによる加圧力は、主加圧面60Aよりも相対的に小さくなる。

## 【0051】

ところで、加圧力が過剰に小さいと、条件によっては、電解質膜2とガス拡散電極3との境界域におけるイオン伝導性に影響を与えるおそれがある。この点本実施形態によれば、加圧盤6の副面60Bに対向する位置において、電解質である高分子電解質膜液を含む補充剤7をガス拡散電極3と電解質膜2との間に介在するように追加している。このため、ガス拡散電極3の角部領域33

(8)

14

については、加圧力が小さくされているため接合力が小さくされているものの、追加した高分子電解質膜液を含む補充剤7によりプロトン伝導性が高められている。角部領域33は一般的にはガス拡散電極3の外縁の輪郭または輪郭線が交差する領域をいう。

## 【0052】

## (実施形態5)

本発明の実施形態5について図11を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態1と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態1と相違する部分を中心として説明する。図11に示すように、加圧盤6は、加圧盤6の中央に相当する主加圧盤6Aと、主加圧盤6Aの角部に相当するように配設され副面60Bを有する副加圧盤6Bとを有する。主加圧盤6Aは主加圧面60Aを有する。副加圧盤6Bは副面60Bを有する。副加圧盤6Bは主加圧盤6Aに対して独立している。副加圧盤6Bは、弾性収縮可能なバネ等の付勢部材68により退避方向(矢印W1方向)に退避可能とされている。本実施形態においても、ガス拡散電極3はガス拡散層37と触媒層38とを備えている。製造過程では、触媒層38は、当初はガス拡散層37に積層されていても良いし、電解質膜2に積層されていても良い。

## 【0053】

加圧工程では、加圧盤6で積層体9を加圧する。この加圧工程を実施するとき、ガス拡散電極3のうち主加圧盤6Aの主加圧面60Aに対面する部分は、主加圧盤6Aの主加圧面60Aにより効果的に加圧される。この結果、実施形態1、2と同様に、ガス拡散電極3の主要素であるガス拡散層37の中央領域31と電解質膜2との接合力は、大きいものとなる。

## 【0054】

これに対して、上記した加圧工程を実施するとき、ガス拡散電極3の主要素であるガス拡散層37のうち、副加圧盤6Bの副面60Bに対面する部分の加圧力は、主加圧盤6Aの主加圧面60Aによる加圧力よりも小さくなる。その理由としては、副加圧盤6Bの副面60Bは、付勢部材68の弾性収縮により主加圧面60Aよりも退避可能とされているためである。

## 【0055】

このため加圧盤6の副面60Bによる加圧力は、主加圧面60Aよりも相対的に小さくなる。このため上記した加圧工程において、ガス拡散電極3の外縁領域30の角部領域33が電解質膜2に過剰に接合されることが未然に防止される。故に、加圧工程を実施するとき、あるいは、MEA1を燃料電池に組み付けたとき、電解質膜2のうちガス拡散電極3の外縁領域30の角部領域33に対面する部分の膜損傷を抑えるのに有利となる。従って、電解質膜2の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利である。なお、場合によっては、副加圧盤6B

の副面60Bに対向する位置において、高分子電解質膜液を含む補充剤7をガス拡散電極3と電解質膜2との間に介在するように追加することもできる。

#### 【0056】

##### (実施形態6)

本発明の実施形態6について図12及び図13を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態2と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態2と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態2と相違する部分を中心として説明する。図12に示すように、平面視で、ガス拡散電極3の角部領域33が鋭角であると、上記した加圧工程等において応力集中を発生させ易く、電解質膜2の材質によっては、電解質膜2を損傷させるおそれがある。そこで、ガス拡散電極3の角部領域33の先端に、アール形状または斜辺形状の面取部33xが形成されている。これにより角部領域33による応力集中が更に低減され、電解質膜2の耐久性の向上を期待することができる。

#### 【0057】

更に図13に示すように、加圧盤6は、加圧盤6の中央に相当する主面としての主加圧面60Aと、加圧盤6の角部に相当する副面60Bとを有する。副面60Bは、副加圧面として機能することができ、主加圧面60Aよりも加圧力を低減させるように、あるいは、加圧しないように、主加圧面60AよりもΔMぶん退避した凹状とされている。前述したように、ガス拡散電極3のうちの加圧盤6の副面60Bに対面する部分は、主加圧面60Aによる加圧力よりも小さくなるか、あるいは、加圧されない。このため加圧盤6の副面60Bによる加圧力、加圧による接合力は、主加圧面60Aの場合よりも相対的に小さくなる。

#### 【0058】

##### (実施形態7)

本発明の実施形態7について図14～図16を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態1と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態1と相違する部分を中心として説明する。準備工程において、第2加圧体として機能できる予備加圧体100を用いる。そして、電解質膜2に接合される前のシート状のガス拡散電極3（ガス拡散層37）をこれの厚み方向に、予備加圧体100の予備加圧面110により予備的に加圧する。このとき、予備加圧体100の予備加圧面110のうち、ガス拡散電極3（ガス拡散層37）の外縁領域30の角部領域33に対面する部分には、他の部分よりも膨出した膨出面112が形成されている。このため、予備加圧において、ガス拡散電極3の中央領域31よりも、外縁領域30の角部領域33を多めに加圧することができる。この結果、図15に示すように、予備加圧を実施したガス拡散電極3（ガス拡散層37）の中央領域3

1の厚み $t_1$ よりも、ガス拡散電極3（ガス拡散層37）の角部領域33の厚み $t_2$ は薄くなる（ $t_2 < t_1$ ）。

#### 【0059】

ガス拡散電極3は、触媒層を積層していても良いし、触媒層を積層していなくても良い。上記したようにガス拡散電極3を予備加圧すれば、ガス拡散電極3のガス透気度及び集電性を予備加圧力に応じて調整することができる。ガス拡散電極3がカーボン繊維等で形成されているときであっても、ガス拡散電極3の表面における毛ばちは抑制され、電解質膜2に対する保護性を高めることができる。

#### 【0060】

本実施形態においても、加圧工程では、図16に示すように、2個1組のガス拡散電極3と電解質膜2とが積層されている積層体9を厚み方向に加圧する。積層体9では、ガス拡散電極3はガス拡散層と触媒層とを備える。製造過程では、触媒層は、当初はガス拡散層に積層されていても良いし、電解質膜2に積層されていても良い。そして、図16に示した状態において2個の加圧盤6で積層体9を厚み方向に加圧してMEA1を形成する。このような加圧工程を実施するとき、ガス拡散電極3の角部領域33は、ガス拡散電極3の中央領域31よりも電解質膜2に対する接合力が小さく設定される（無加圧状態も含む）。この結果、上記した加圧工程において、または、燃料電池の発電時において、電解質膜2のうちのガス拡散電極3の角部領域33に対面する膜部分の損傷が抑制される。従って、電解質膜2の更なる耐久性の向上、長寿命化を図るのに有利であり、MEA1の更なる高品質化を図ることができる。

#### 【0061】

##### (他の実施形態)

更に図17（A）～図17（E）に示す実施形態8のように、加圧盤6の構造を適宜変更しても良い。この場合、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極3のうちの加圧盤6の副面60Bに対面する部分の加圧力は、主加圧盤6Aの主加圧面60Aによる加圧力よりも小さくなるか、あるいは、0となる。故に、加圧工程において、ガス拡散電極3の外縁領域30（角部領域33を含む）が電解質膜2に過剰に接合されることが防止される。故に、電解質膜2のうちのガス拡散電極3の外縁領域30（角部領域33を含む）に対面する部分の膜損傷を抑えるのに有利となる。

#### 【0062】

##### (実施形態8)

本発明の実施形態8について図18及び図19を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態1と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態1と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態1と相違する部分を中心として説明する。図18に示すように



、準備工程では、イオン伝導性をもつ電解質膜 2 と、ガス拡散性及び導電性をもつ多孔質のガス拡散層 37 とを用意する。加圧工程では、2 個 1 組のガス拡散層 37 の間に電解質膜 2 を配置すると共に、ガス拡散層 37 と電解質膜 2 との間に触媒層 38 を配置した積層体 9 を形成する。

#### 【0063】

その状態で、2 個 1 組の加圧体である加圧盤 6 の加圧面 60 で積層体 9 を厚み方向にホットプレスにより加圧して MEA 1 を形成する。この加圧工程は、図 18 に示すように触媒層 38 を電解質膜 2 の表裏に積層する第 1 積層工程と、その後、図 19 に示すように電解質膜 2 に積層されている触媒層 38 の上にガス拡散層 37 をそれぞれ積層する第 2 積層工程とを実施する。ここで、ガス拡散層 37 の投影面積  $S_5$  は、触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。なお電解質膜 2 の投影面積  $S_7$  はガス拡散層 37 の投影面積  $S_5$ 、触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。

#### 【0064】

上記したように本実施形態によれば、ガス拡散層 37 の投影面積  $S_5$  は触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。このため加圧工程において、加圧盤 6 により積層体 9 を厚み方向に加圧して MEA 1 を形成したとき、MEA 1 のガス拡散層 37 のうち触媒層 38 の外端 38p よりも外側に存在する外縁領域 39 は、あまり加圧されない。外縁領域 39 があまり加圧されない理由としては、触媒層 38 の厚み  $t_{10}$  の影響を受けるためである。この結果、ガス拡散層 37 の外縁領域 39 の加圧状態を、ガス拡散層 37 の中央領域の加圧状態よりも小さく、または、無加圧状態とすることができる。

#### 【0065】

従って本実施形態においても、ガス拡散性及び導電性をもつガス拡散電極 3 の外縁領域 39 は、ガス拡散電極 3 の中央領域 31 よりも、電解質膜 2 に対する接合力が小さく設定されている。故に、電解質膜 2 のうちガス拡散電極 3 の外縁領域 39 に対面する膜部分の損傷が抑制されている。この結果、電解質膜 2 の更なる耐久性の向上、長寿命化、品質の向上を図るのに有利である。

#### 【0066】

図 18 及び図 19 から理解できるように、加圧盤 6 の投影面積  $S_8$  は、触媒層 38 の投影面積  $S_6$  と同一または触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。このため加圧盤 6 で加圧すれば、触媒層 38 の全体に加圧盤 6 の加圧力を作用させることができ、触媒層 38 の外端 38p と電解質膜 2 との接合性、触媒層 38 の外端 38p とガス拡散層 37 との接合性を向上させることができる。故に触媒層 38 を利用する効率を確保することができる。

#### 【0067】

(実施形態 9)

本発明の実施形態 9 について図 20 及び図 21 を参照して説明を加える。本実施形態は実施形態 1 と基本的には同様の構成、作用効果を有する。実施形態 1 と共通する部位には共通の符号を付する。以下、実施形態 1 と相違する部分を中心として説明する。図 20 に示すように、準備工程では、イオン伝導性をもつ電解質膜 2 と、ガス拡散性及び導電性をもつ多孔質のガス拡散層 37 とを用意する。加圧工程では、2 個 1 組のガス拡散層 37 の間に電解質膜 2 を配置すると共に、ガス拡散層 37 と電解質膜 2 との間に触媒層 38 を配置した積層体 9 を形成する。この加圧工程は、図 20 に示すように触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きな投影面積  $S_5$  を有するガス拡散層 37 に触媒層 38 を積層する第 1 積層工程と、図 21 に示すようにガス拡散層 37 に積層されている触媒層 38 に電解質膜 2 を積層する第 2 積層工程とを含む。

#### 【0068】

ここで、ガス拡散層 37 の投影面積  $S_5$  は、触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。電解質膜 2 の投影面積  $S_7$  はガス拡散層 37 の投影面積  $S_5$ 、触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。

#### 【0069】

上記したように本実施形態によれば、ガス拡散層 37 の投影面積  $S_5$  は触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されているため、加圧工程において、加圧盤 6 により積層体 9 を厚み方向にホットプレスにより加圧して MEA 1 を形成したとき、実施形態 8 の場合と同様に、MEA 1 のガス拡散層 37 のうち触媒層 38 の外端 38p よりも外側に存在する外縁領域 39 は、あまり加圧されない。触媒層 38 の厚み  $t_{10}$  の影響を受けるためである。この結果、ガス拡散層 37 の外縁領域 39 の加圧状態を、ガス拡散層 37 の中央領域 31 の加圧状態よりも小さく、または、無加圧状態とすることができる。

#### 【0070】

従って本実施形態においても、ガス拡散電極 3 の外縁領域 39 は、ガス拡散電極 3 の中央領域 31 よりも、電解質膜 2 に対する接合力が小さく設定されている。故に、電解質膜 2 のうちガス拡散電極 3 の外縁領域 39 に対面する膜部分の損傷が抑制されている。この結果、電解質膜 2 の更なる耐久性の向上、長寿命化、品質の向上を図るのに有利である。

#### 【0071】

図 20 及び図 21 から理解できるように、加圧盤 6 の投影面積  $S_8$  は、触媒層 38 の投影面積  $S_6$  と同一または触媒層 38 の投影面積  $S_6$  よりも大きく設定されている。このため加圧盤 6 で加圧すれば、触媒層 38 の全体に加圧盤 6 の加圧力を作用させることができ、触媒層 38 の外端 38p と電解質膜 2 との接合性、触媒層 38 の外端 38p とガス拡散層 37 との接合性を向上させることができる。故に触媒層 38 を利用する効率を確保する

ことができる。

#### 【0072】

(その他)

上記した実施形態によれば、電解質膜2及びガス拡散電極3は平面視で実質的に四角形状をなしているが、これに限られるものではない。要するに、電解質膜2のうちガス拡散電極3の外縁領域に直面する膜部分が損傷するおそれがあるものであれば良い。上記した実施形態によれば、ガス拡散電極3と電解質膜2とをホットプレスで接合させることにしているが、これに限らず、常温でプレスすることにしても良い。その他、本発明は上記し且つ図面に示した実施形態のみに限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲内で適宜変更して実施できるものである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0073】

本発明は車両用、定置用、電気機器用、携帯用等の燃料電池に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0074】

【図1】実施形態1に係り、ガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す平面図である。

【図2】実施形態1に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す断面図である。

【図3】実施形態1に係り、2個1組のガス拡散電極と電解質膜とを接合したMEAを示す断面図である。

【図4】実施形態2に係り、加圧盤を示す平面図である。

【図5】実施形態2に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す平面図である。

【図6】実施形態2に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す断面図である。

【図7】実施形態3に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す断面図である。

【図8】実施形態3に係り、ガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す平面図である。22個1組のガス拡散電極と電解質膜とを接合したMEAを示す断面図である。

【図9】実施形態3に係り、ガス拡散電極及び電解質膜

を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す拡大断面図である。

【図10】実施形態4に係り、ガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す拡大断面図である。

【図11】実施形態5に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す断面図である。

【図12】実施形態6に係り、ガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態を示す平面図である。

【図13】実施形態6に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す断面図である。

【図14】実施形態7に係り、電解質に接合する前のガス拡散電極を示す断面図である。

【図15】実施形態7に係り、電解質に接合する前のガス拡散電極を予備加圧している状態を示す断面図である。

【図16】実施形態7に係り、2個1組のガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態を示す断面図である。

【図17】(A)～(E)は実施形態8に係り、ガス拡散電極及び電解質膜を積層した状態で加圧盤で加圧する状態の要部をそれぞれ示す部分断面図である。

【図18】実施形態8に係り、触媒層を積層したガス拡散層に電解質膜を接合する前の状態を示す断面図である。

【図19】実施形態8に係り、触媒層を積層した電解質膜にガス拡散層を加圧盤により接合している状態を示す断面図である。

【図20】実施形態9に係り、触媒層を積層したガス拡散層に電解質膜を接合する前の状態を示す断面図である。

【図21】実施形態9に係り、触媒層を積層したガス拡散層に電解質膜を加圧盤により接合している状態を示す断面図である。

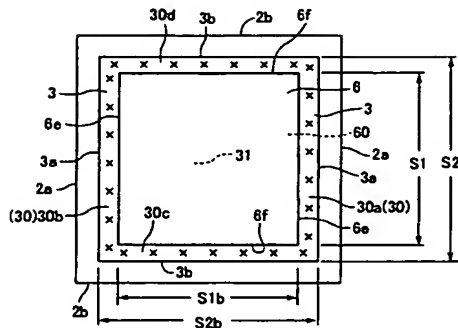
#### 【符号の説明】

#### 【0075】

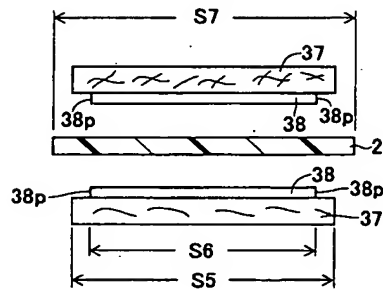
図中、1はMEA（燃料電池用膜電極接合体）、2は電解質膜、3はガス拡散電極、30は外縁領域、37はガス拡散層、38は触媒層、38pは触媒層の外端、31は中央領域、33は角部領域、6は加圧盤（加圧体）、60は加圧面を示す。



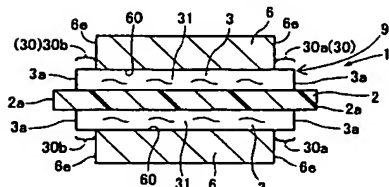
【図 1】



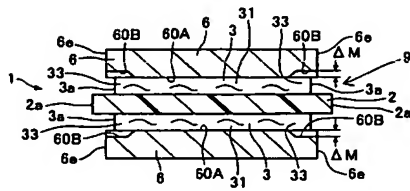
【図 20】



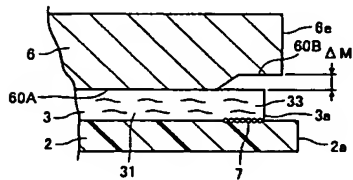
【図 2】



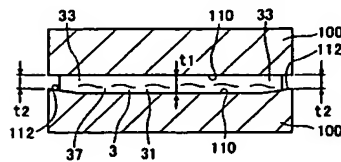
【図 7】



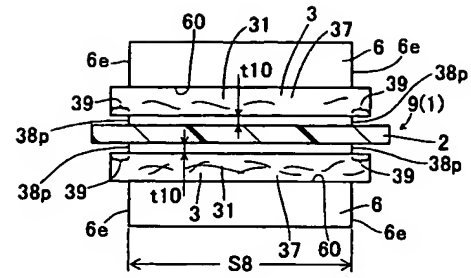
【図 10】



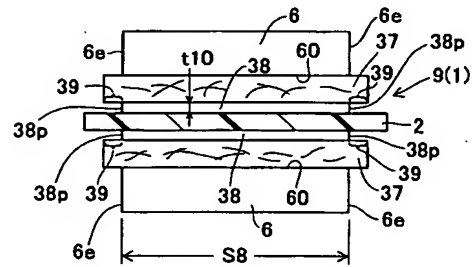
【図 15】



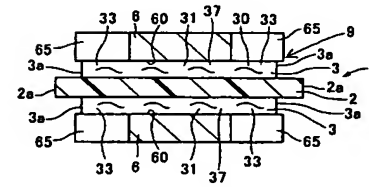
【圖 19】



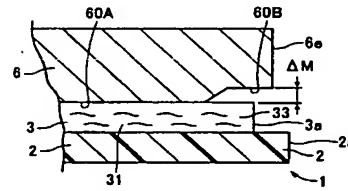
【図 2 1】



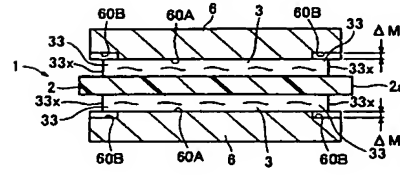
【図 6】



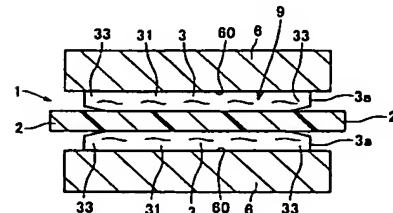
【図 9】



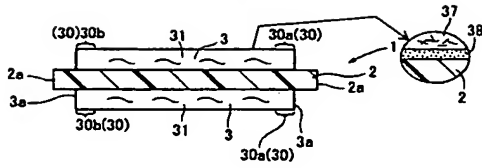
【図 13】



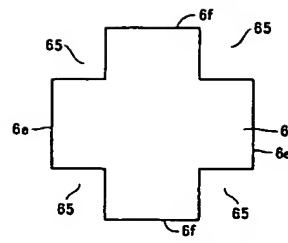
【図 16】



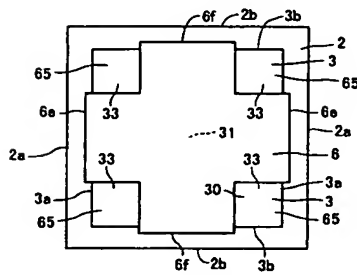
【図 3】



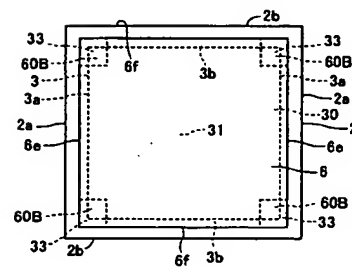
【図 4】



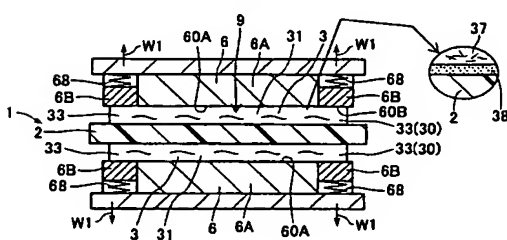
【図 5】



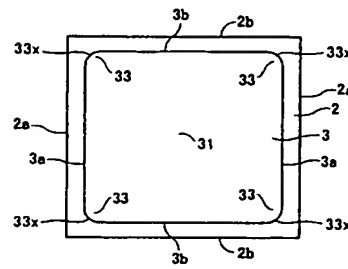
【図 8】



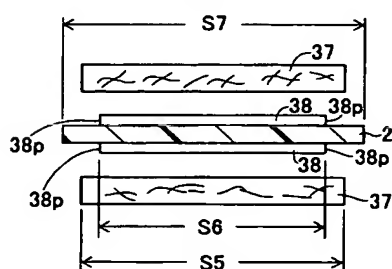
【図 11】



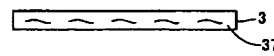
【図 12】



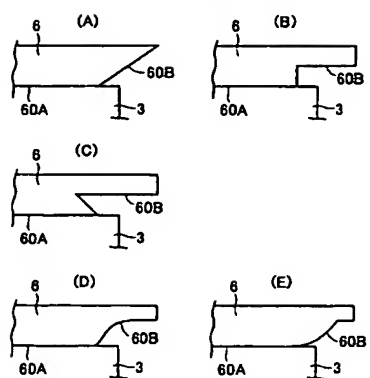
【図 18】



【図 14】



【図 17】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-174845

(43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 03-339119 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE  
& TECHNOL  
SUMITOMO ELECTRIC IND  
LTD

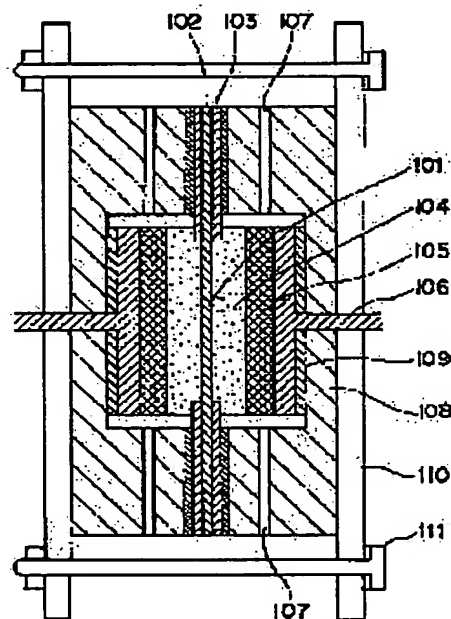
(22)Date of filing : 21.12.1991 (72)Inventor : TAKENAKA HIROTAKA  
OKA YOSHIO

## (54) MACROMOLECULAR ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the breakdown of ion exchange membranes by reinforcing a peripheral portion of an ion exchange membrane with resin film.

CONSTITUTION: On a peripheral portion of an ion exchange membrane 101, resin films 102 are jointed to both sides. Gas diffusion electrodes 104 arranged on both sides of the ion exchange membrane 101 are jointed on both of the ion exchange membrane 101 and the resin film 102. And a pair of resin films 102 are sealed from both sides by gaskets 103. Other structures are similar to those of a conventional one, and on the outside of the gas diffusion electrodes 104, collectors 105, collectors 106 attached with outer terminal and gaskets 109 for collectors attached with outer terminal are arranged.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.04.1996

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174845

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

E 9062-4K  
9062-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-339119

(22)出願日 平成3年(1991)12月21日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(74)上記1名の代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(72)発明者 竹中 啓恭

大阪府池田市五月丘3丁目4-8-232

(72)発明者 岡 良雄

大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号

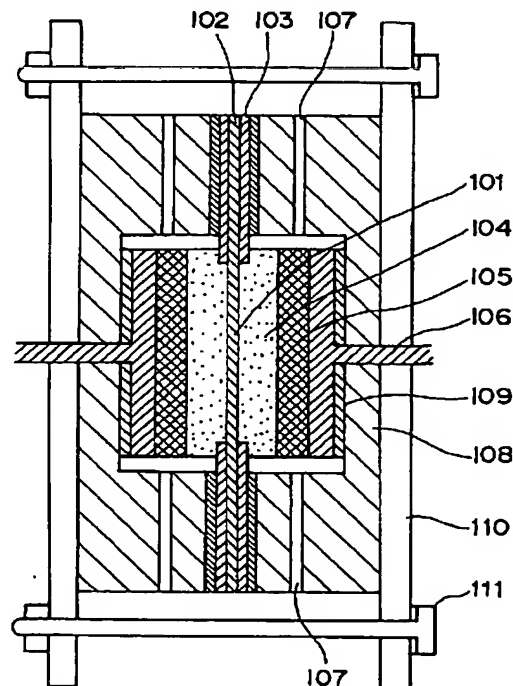
住友電気工業株式会社大阪製作所内

(54)【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 イオン交換膜、該イオン交換膜の両側に配置されたガス拡散電極、該ガス拡散電極の外側に配置された集電体を含んでなる高分子電解質型燃料電池において、イオン交換膜の周辺部を樹脂膜により補強する。

【効果】 燃料ガス中に酸素ガスが混入した場合において、イオン交換膜の損傷を防止し、またガスケットで締め付けを行なう場合、ガスケット近傍でのイオン交換膜の破損が防止できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換膜、該イオン交換膜の両側に配置されたガス拡散電極、該ガス拡散電極の外側に配置された集電体を含んでなり、該イオン交換膜の周辺部に樹脂膜を設け、さらに該ガス拡散電極が、イオン交換膜と樹脂膜との両方にまたがって接合または接触していることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池の製造法において、該樹脂膜と該イオン交換膜の接合を、該樹脂膜の接合面にイオン交換膜成分の溶液を塗布し、ホットプレス法により行うことを特徴とする製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池およびその製造法に関し、更に詳しくはイオン交換膜を樹脂膜により補強した高分子電解質型燃料電池およびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子電解質型燃料電池のセル構造として、従来、ジャーナル・オブ・パワー・ソースズ（Journal of Power Sources, 29（1990）367～387）に示されているように、イオン交換膜（メンブレン）201を図2のように直接ガスケット203ではさみ込み、イオン交換膜の両側にガス拡散電極204、集電体205および外部端子付集電体206を順次重ね、その外側に外部端子付集電体用ガスケット208を配置し、それらをはさんで支持体202が設けられ上下にガス出入口207を備えた構造が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のこの種の装置では、207から供給されるH<sub>2</sub>ガス中にO<sub>2</sub>ガスが混入する場合がある。この混合ガスが拡散電極204の表面に接触すると、拡散電極204の白金触媒の触媒作用によりH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が反応し、その反応熱によって約50～200μm厚のイオン交換膜201を破損させるという問題点があった。また、従来のこの種の高分子電解質型燃料電池のセル構造では、図2に示すようにイオン交換膜201を直接ガスケット203により挟み込んでいたので、強度の弱いイオン交換膜はガスケットの端部近傍で破損して使用できないという問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、樹脂膜によりイオン交換膜の周辺部を補強することにより、H<sub>2</sub>ガス中へO<sub>2</sub>ガスが混入した場合のイオン交換膜の破損及びガスケット近傍でのイオン交換膜の破損が防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、イオン交換膜、該イオン交換膜の両側に配置されたガス拡散電極、該ガス拡散電極の外側に配置された集電体を含んでなり、該イオン交換膜の周辺部を樹脂

膜により補強したことを特徴とする高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0005】本発明の高分子電解質型燃料電池を、添付図面を参照して説明する。図1は、本発明の高分子電解質型燃料電池の一具体例の断面図であり、イオン交換膜101が含まれ、その周辺部には樹脂膜102が両側から接合されている。

【0006】また、ガス拡散電極104は、少なくともイオン交換膜101に接合され、好ましくは図2に示すようにイオン交換膜101と樹脂膜102との両者にまたがって接合されている。ガスケット103により、1組の樹脂膜を両側からシールする。

【0007】本発明の高分子電解質型燃料電池における他の構造は、従来のものと同様であってよく、ガス拡散電極104の外側に、集電体105、外部端子付集電体106および外部端子付集電体用ガスケット109が配置され、それらを囲んで支持体108が設けられ、それを通してガス出入口107が設けられる。燃料電池の全体は、端板110と締結具111（たとえば、ボルト、ワッシャおよびナット）により一体に保持されている。

【0008】本発明の高分子電解質型燃料電池の樹脂膜を除く各要素の材質は、従来の燃料電池と同様であってよい。

【0009】樹脂膜の材料としては、100℃程度の耐熱性があり、ガス拡散電極の成分などと反応しないものであれば、任意に選択できるが、含フッ素樹脂、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）や、その他の樹脂、たとえば、ポリイミドなどが好ましく使用できる。

【0010】樹脂膜の厚さは特に限定されないが、通常、0.05～1.0mm、好ましくは0.1～0.5mmである。

【0011】次に、図3を参照して、本発明の製造法の一具体例を説明する。まず、イオン交換樹脂の溶液303を補強膜302の接合面に塗布し【図3（a）参照】、その一端又は全部がイオン交換膜301の一端に重なるように接合する【図3（b）参照】。

【0012】最後に、図3（c）に示すように1対のホットプレス板305を用いて樹脂膜をホットプレスして接合する。スペーサ304が樹脂膜302に当てられているので、ホットプレス工程においてホットプレス板305により樹脂膜に均一に圧力をかけることができる。ホットプレスにより、イオン交換樹脂のガラス転移が起き、樹脂膜同志および樹脂膜とイオン交換膜とが接合される。

## 【0013】

## 【作用】

(1)ガス拡散電極104がイオン交換膜および樹脂膜の両方にまたがって接合または接触しているので、H<sub>2</sub>ガス中へO<sub>2</sub>ガスが混入した場合において、この混合ガスが拡散電極104の表面に接触すると、拡散電極104に担持された白金触媒の触媒作用によりH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が反応する。この反応は、拡散電極内部に比べ周辺部で多く起る。従って反応熱も拡散電極周辺部で多く発生するが、補強膜103により発生した反応熱によりイオン交換膜の破損を防ぐ。

【0014】(2)また図1に示すように、ガスケット103で締め付けを行う部分はイオン交換膜101単独に比べて高い強度をもつ構造となっており、ガスケットの締め付けによっては破損しない。イオン交換膜101がガスケット103と直接に接触していない構造になっているため、従来問題となっていたガスケット端部付近でのイオン交換膜の破損を防ぐことができる。

【0015】(3)さらに、ガス拡散電極104がイオン交換膜および樹脂膜の両方にまたがって接合または接触しているため、該電極物質がイオン交換膜と樹脂膜との境界での強度を更に補強する。

【0016】

【実施例】

#### \*実施例1

イオン交換膜としてナフィオン(Nafion)溶液[アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)社製]から作成した円形ナフィオン膜(膜厚50μm、半径3cm)、補強膜としてドーナツ型のポリテトラフルオロエチレン膜(膜厚50μm、外半径3cm、内半径1.8cm)2枚、イオン交換樹脂溶液としてナフィオン溶液を使用した。

【0017】ナフィオン溶液を樹脂膜の接合面に0.02ml/cm<sup>2</sup>の割合で塗布し、乾燥した後、樹脂膜の間にナフィオンイオン交換膜を挟み、ホットプレス温度130℃、ホットプレス圧力5(kgf/cm<sup>2</sup>)、ホットプレス時間120秒にてホットプレスを行って、良好な気密性を持つ補強膜・イオン交換膜接合膜を作製した。

【0018】前記方法にて樹脂膜としてテトラフルオロエチレン膜(膜厚50μm)をもちいて作製した樹脂膜・イオン交換膜接合膜とイオン交換膜単独膜とについてガスケット接触部分での引っ張り耐強度比較を行った。表1の結果のように本発明の樹脂膜・イオン交換膜接合膜は耐強度面でイオン交換膜単独膜より優れている。

【0019】

\*【表1】

引っ張り強度比較試験

	補強膜・イオン交換膜 接合膜	イオン交換膜 単独膜
引っ張り耐強度 (kgf/mm)	0.303	0.070

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、イオン交換膜の周辺部に樹脂膜を接合することによりH<sub>2</sub>ガスにO<sub>2</sub>ガスが混入した場合において、触媒作用により反応し、その反応熱によってイオン交換膜が溶解し破損することがない、またガスケットによる締め付けによるイオン交換膜の破損を防ぐことができるので、強度の弱いイオン交換膜を高分子電解質型燃料電池に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の高分子電解質燃料電池の一具体例の断面図。

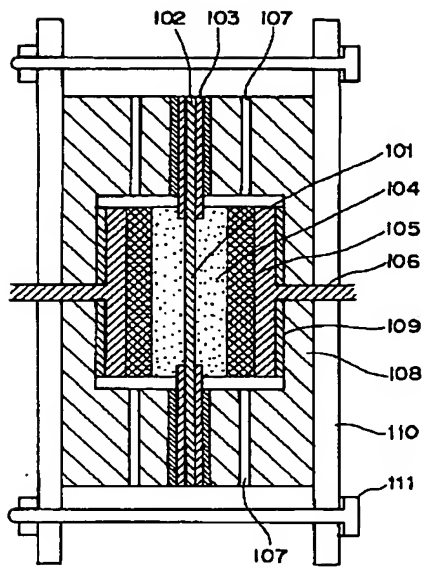
【図2】 従来の高分子電解質燃料電池の断面図。

【図3】 本発明の高分子電解質燃料電池の製造法の概略を示す図。

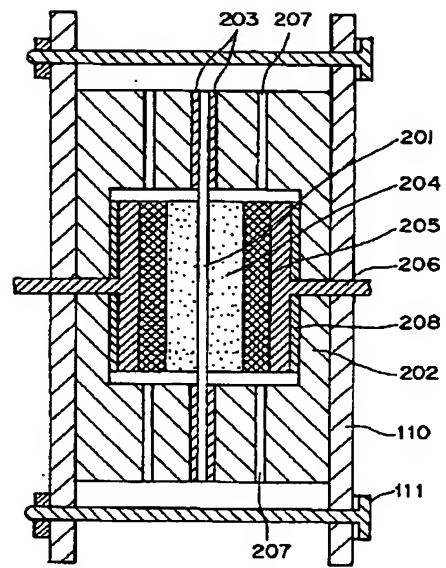
【符号の説明】

101, 201, 301…イオン交換膜、102, 302…樹脂膜、103, 203…ガスケット、104, 204…ガス拡散電極、105, 205…集電体、106, 206…外部端子付集電体、107, 207…ガス出入口、108…支持体、109, 208…外部端子付集電体用ガスケット、110…端板、111…締結具。

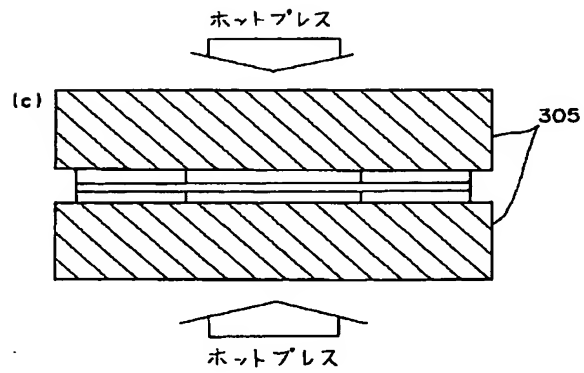
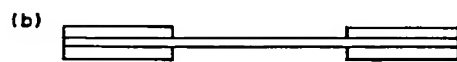
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】 第 7 部門第 1 区分

【発行日】 平成 9 年（1997）3 月 28 日

【公開番号】 特開平 5—174845

【公開日】 平成 5 年（1993）7 月 13 日

【年通号数】 公開特許公報 5—1749

【出願番号】 特願平 3—339119

【国際特許分類第 6 版】

H01M 8/02

8/10

【F I】

H01M 8/02 E 9444-4K

8/10 9444-4K

【手続補正書】

【提出日】 平成 8 年 4 月 17 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0006

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0006】 また、ガス拡散電極 104 は、少なくともイオン交換膜 101 に接合され、好ましくは図 1 に示すようにイオン交換膜 101 と樹脂膜 102 との両者にまたがって接合されている。ガスケット 103 により、1 組の樹脂膜を両側からシールする。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0012

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0012】 最後に、図 3（c）に示すように 1 対のホットプレス板 305 を用いて樹脂膜をホットプレスして接合する。スペーサ（図示せず）を樹脂膜 302 に当てると、ホットプレス工程においてホットプレス板 305 により樹脂膜に均一に圧力をかけることができる。ホットプレスにより、イオン交換樹脂のガラス転移が起き、樹脂膜同志および樹脂膜とイオン交換膜とが接合される。

【手続補正 3】

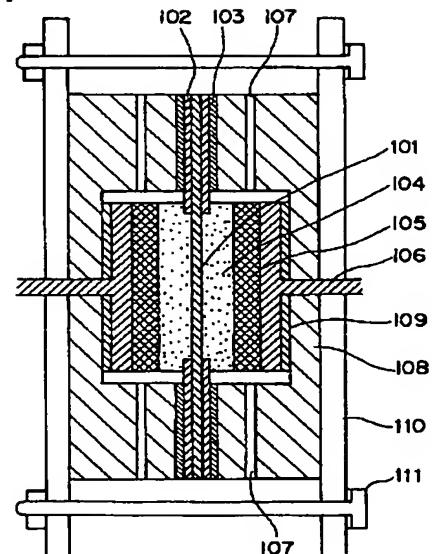
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 1

【補正方法】 変更

【補正内容】

【図 1】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-185872

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 06-339780 (71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

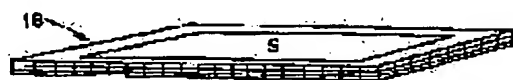
(22)Date of filing : 28.12.1994 (72)Inventor : SEKI TSUTOMU

## (54) SOLID HIGH MOLECULAR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce high molecular electrolytic film thickness for a solid high molecular fuel cell for improving ion conduction, and lessen a battery voltage drop without any damage to the film by strengthening the peripheral area thereof with a fabric material.

CONSTITUTION: The woven cloth 18 of Teflon (R) fiber is placed on the peripheral section of a Teflon (R) sheet S having flat surface. Then, a high molecular electrolytic solution is dropped thereon, so as to obtain the prescribed film thickness. Thereafter, the product so prepared is shelved at room temperature and dried in vacuum at approximately 80° C, and a high molecular electrolytic film 1 with a reinforced section 19 is thereby provided. Furthermore, a gas diffusion electrode is jointed to the film 1, thereby providing a cell body formed out of a high molecular electrolyte-gas diffusion electrode jointed body having a gas diffusion layer 20 as well as a catalytic layer 21. A fuel cell, when assembled by use of the cell body, can withstand pressing and tightening forces, and the breakage of the film 1 can be prevented, as the peripheral section thereof is reinforced with a fabric material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-185872

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-339780

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

神奈川県横浜市磯子区汐見台3-3-3303  
-325

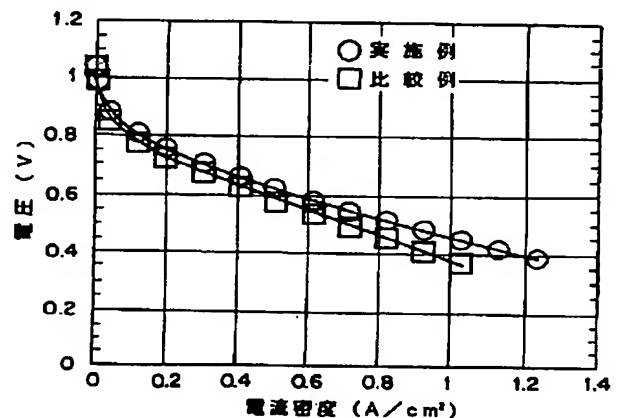
(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 固体高分子型燃料電池における固体高分子電解質膜の周辺部分を繊維材料、好ましくはテフロン繊維で補強してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池及びその製造方法。

【効果】 固体高分子電解質膜中イオン伝導が行われる中央部分（シール部分を除く中央部分）で膜厚を小さくできるため、電圧降下を低減させることができるだけでなく、シール部分である周辺部では繊維材料の補強により破損が防止できるという、従来、相反していた効果を同時に達成することができる等、優れた効果が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子型燃料電池における固体高分子電解質膜の周辺部を繊維材料で補強してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 上記固体高分子電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の膜である請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 上記繊維材料がテフロン繊維である請求項1又は2記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 固体高分子型燃料電池における固体高分子電解質膜の周辺部を繊維材料で補強することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項5】 上記固体高分子電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の膜である請求項4記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項6】 上記繊維材料がテフロン繊維である請求項4又は5記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池及びその製造方法に関し、より具体的には、固体高分子型燃料電池における固体高分子電解質膜の抵抗による電池の電圧降下を低減させ且つ強度の高い固体高分子型燃料電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池はイオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては具体的にはイオン交換樹脂等の膜が使用され、この高分子電解質膜を挟んで負極（アノード）及び正極（カソード）の両電極を配置し、例えば負極側に燃料としての水素ガスを、また正極側には酸素又は空気を供給して電気化学反応を起こさせることにより電気を発生させるものである。

【0003】 この装置にはこれまで各種態様のものがあるが、図1は、この固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図である。図1中、1は高分子電解質膜、2はカソード電極（正極）、3はアノード電極（負極）であり、高分子電解質膜1は相対するこの正負両電極2、3間に当接して配置されている。また4はカソード電極側集電体、5はアノード電極側集電体であり、それぞれ正負の電極2及び3に当接されている。

【0004】 このうちカソード電極側集電体4の電極2側には酸素又は空気供給用の溝が設けられ、同じくアノード電極側集電体5の電極3側には水素供給用の溝が設けられ、正極側集電体4の溝は酸素又は空気供給管6に、負極側集電体5の溝は水素供給管7に連通している。また、8は正極側集電体4に当接して設けられたカソード端子板、9は負極側集電体5に当接して設けられたアノード端子板であり、電池の作動中にこれらを通し

て電力が取り出される。

【0005】 10は上部枠体（上部フレーム）、11は下部枠体（下部フレーム）であり、これら上下両枠体10、11により高分子電解質膜1からカソード端子板8及びアノード端子板9までの電池本体を被って固定されている。これら上下両枠体10、11間には、高分子電解質膜1からカソード端子板8及びアノード端子板9までの電池本体の周縁部を囲ってパッキン（ガスケット）12が設けられ、これによってその電池本体の周縁部を密に固定してシールし、特に高分子電解質膜1及び正負両電極2、3に対してガスシールされている。なお図1中、13及び14は冷却水供給管であり、これらはそれぞれ上部枠体10及び下部枠体11の内面に設けられた溝（閉じた通路）に連通し、その冷却水によりカソード端子板8の背面及びアノード端子板9の背面から間接的に冷却するようにになっている。

【0006】 以上は、電池本体が単一の場合であるが、この電池本体を二つ以上積み重ねて構成することも行われる。この場合には、二つ以上の各電池本体間にセパレータを介在させ、これにも適宜冷却水用の溝等を設ける必要はあるが、電池本体の周縁部を囲ってパッキンを設け、その電池本体の周縁部を密に固定してシールし、高分子電解質膜1及び正負両電極2、3に対してガスシールをすること等を含めて、基本的には上述単一の電池本体の場合と同じである。この場合にはパッキン12等の締め付けはセパレータをも介して行われる。

【0007】 この場合、上記シールの仕方としては、これまで①上述のとおり高分子電解質膜の周囲にパッキンを介在させて密着させる、②Oリングを介在させ、これにより密着させる等の手法が用いられ、提案されているが、図2は、このうち②Oリングによる態様を示すものである。図示のとおり電解質膜1の上下面に電極2、3が配置され、その上下から上下両枠体10、11により、また電池本体を二つ以上積み重ねて構成する場合には、上下両枠体10、11に加えて、セパレータ16、17により、これらと電解質膜1の周縁部間に配置されたOリング15を介在、密着させることでシールされる。なお図2中、符号「16（10）」、「17（11）」と示しているのは、セパレータ16、17が最上部又は最下部となる場合に、上部枠体10又は下部枠体11に相当することになるという意味である。

【0008】 しかし、これら①及び②の手法では、パッキン又はOリングが高分子電解質膜1に直かに当接され、その密着を確実にするためには、何れもそれらパッキン又はOリングを強く押圧する必要があるが、このため高分子電解質膜自体を損傷するばかりでなく、前述電池本体全体に対しても必要以上の締め付けが行われてしまうことにもなる。また電解質膜は、通常、温度や加湿の有無により伸縮する性質があり、これによりシール部に負担がかかりやすいため、上述①又は②のうち何れのシ

ール手法をとるにしても、この点にも配慮する必要がある。

【0009】ところで、このような固体高分子型燃料電池において用いるその高分子電解質膜としては、これまで各種提案されてきているが、これらの電解質膜はいずれも通常均一な材質で構成され、この固体高分子電解質膜の両側にガス拡散電極を接合して電池としている。この電解質膜中でイオン伝導性が良好であるためには、その膜厚はできるだけ小であるのが望ましいが、イオン伝導性を改善するために膜厚を小さくすると前述シールに要する膜の周辺部において破損する危険が高まってしまう。これとは逆に、その破損の危険性を考慮してそれを厚くするとイオン伝導性が悪くなってしまっていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、以上のような固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜自体に着目し、その周辺部を繊維材料で補強することにより、その膜厚を小さくしてイオン伝導性を改善するとともに、高分子電解質膜を損傷することなく、電解質膜の抵抗による電池の電圧降下を低減させ且つ強度の高い固体高分子電解質型燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜の周辺部分を繊維材料で補強してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供し、また固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜の周辺部分を繊維材料で補強することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供する。

【0012】固体高分子型燃料電池用の電解質膜としては、当初の①フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合合成膜から逐次改善、改良され、これまで②部分的にスルホン化したポリスチレン膜、③スチレンジビニルベンゼンをフルオロカーボンのマトリックスにクロスリンクさせた後スルホン化した膜、④、③の膜で $\alpha$ -C-H結合を含まない膜、⑤トリフルオロスチレンスルホン酸の重合膜、⑥フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化した膜、⑦パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜等が提案されている。

【0013】本発明においては、これら例示の電解質膜とは限らず、高分子電解質膜の種類如何を問わず適用することができる。これら例示の高分子電解質膜のうち、特に⑦パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜は、その優れた電気的特性に加え、化学的にも物理的にもきわめて安定で、機械的にも大きいこと等から、現在主としてこの樹脂膜が使用されている。この膜は、厚さ50～200 $\mu$ m程度の膜として使用され（厚さ80 $\mu$ m程度を下回ると、強度等上必ずしも十分ではないが）、

この膜厚でも単位面積当りの電気抵抗は0.1～0.5 $\Omega$ 程度で電池の内部抵抗の主なる原因とはなり得ないほど小さいが、本発明における繊維材料による補強は、好ましくはこのパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜に対して特に有効に適用することができる。

【0014】また、本発明で使用する上記繊維材料の材質としては、高分子電解質膜を補強し得るだけの強度をもち、化学的に安定で、これと接触する高分子電解質膜を変質させず、またこれにより変質されることがない等、補強材料としての諸性質を備えているものであれば、有機系、無機系を問わず使用することができる。その好ましい例としてはテフロン繊維や炭素繊維を挙げることができるが、このうちテフロン繊維は、高分子電解質膜として上記パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜を用いる場合に特に有効である。

【0015】また上記繊維材料の形状としては、例えば中長の繊維により織布としたもの、中短の繊維を不織布としたもの、網状体等、高分子電解質膜の周辺部分に配置され、高分子電解質膜を補強し得る形状であれば、特に制限はなく、またその高分子電解質膜の周辺部分への配置の仕方としては、例えば膜周辺部の両面内に所定厚みで介在させる態様で行うことができる。この場合その所定厚みとしては、必ずしもその周辺部膜厚と同一の厚さである必要はなく、それ以下であっても差し支えなく、また高分子電解質膜の中央部（イオン伝導が行われる中央部分＝シール部分を除く中央部分）より厚くすることも可能である。

【0016】次に、図3(a)～(c)に従い、本発明において、その繊維材料の一例としてテフロン繊維を用いて補強電解質膜を製造する態様について説明する。

(1) 表面が平滑なテフロン板（図示せず）に、図3

(a)に示すような例えば径5 $\mu$ mのテフロン繊維を編んだ状態で載せる。この織布18が高分子電解質膜の周辺部分で補強用繊維材料となるものである。なお図3

(a)中、Sは次の(2)の工程で高分子電解質膜の溶液が満たされる空間部分である。

【0017】(2)ここに高分子電解質膜の溶液（例えばNafion溶液、Aldrich Chemical社製、登録商標）を滴下し、膜厚が例えば30～50 $\mu$ mとなるようにする。この場合、この溶液の粘性、流動性等如何により、必要に応じて織布18の周縁を囲って堰を設ける。上記膜厚30～50 $\mu$ mの点については、例えば前述パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜では、膜全体をその均一な材質で構成した場合、厚さ80 $\mu$ m程度を下回ると、その強度上必ずしも十分ではないが、本発明によれば、これを大幅に下回る厚さで所期の強度等を得ることができるものである。

【0018】(3)、上記(2)における滴下を終了した後、そのまま室温にて放置する。ここでは図3(b)の状態となっており、上記高分子電解質膜の溶液は織布

5

18内に浸透し充填されるとともに、織布18の空間部分Sに満たされる。(4)次いで、その膜面に溶媒が残っていないことを確認してから、真空乾燥機中でテフロン板とともに温度約80℃、真空中で乾燥して膜から溶媒を完全に除去し、高分子電解質膜1を得る。(5)この膜1にガス拡散電極を接合して高分子電解質膜-ガス拡散電極接合体(電池本体)を得る。図3(c)はこうして得られた接合体の断面を示すものである。なお、図3(c)中、19は高分子電解質膜の繊維材料による補強部分を、20は電極のガス拡散層を、また21は触媒層を示している。

【0019】次いで、この電池本体を使用して例えば図1のように燃料電池を組み立てる。この場合、そのシール法としては、従来のとおり上記電解質膜の周辺部にパッキンやOリングを当接させて押圧して締め付け、密にシールすることになるが、以上のとおり、本発明により得られる高分子電解質膜は、その周辺部分が繊維材料により補強されているので、その押圧、締め付けに十分に耐え、その膜の破損を防止することができる。また本発明によれば、上記のとおりその膜厚を従来のものより大幅に小さくすることができることにより、電池作動時に電圧降下を低減させることができる。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものではないことは勿論である。(1)まず表面積15cm×15cmの表面が平滑なテフロン板を用意し、その周辺部に直径5μmのテフロン繊維を編んだ状態ですなわち織布として載置したが、このテフロン織布は外径11cm×11cm、内径10cm×10cmのものをを用いた。この内径内の空間部分が、図3(a)中Sに相当する部分である。(2)ここに上方から、Nafion溶液(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のアルコール溶液、Aldrich Chemical社製、登録商標)を滴下し、この溶液を空間部分及び織布内に浸透、充填させ、膜厚が40μmとなるようにした。

【0021】(3)上記(2)の滴下を終了した後、そのまま室温にて放置した。(4)次いで膜に溶媒が残っていないことを確認してから、これをテフロン板とともに真空乾燥機に入れ、温度80℃、真空中で乾燥して膜から溶媒を完全に除去した。(5)、(4)で得られた膜にガス拡散電極を、図3(c)のように接合して高分子電解質膜-ガス拡散電極接合体(燃料電池本体)を構成した。このガス拡散電極は、概略、以下①～③のとおりにして作製したものである。

【0022】①まず、表面積10cm×10cm、気孔率80%、厚さ0.4mmのカーボンペーパー面に12.5重量%に希釈したネオフロン(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ダイキン工業社製、登録商標)のディスページョンを、ネオフロ

6

ンが全体の20重量%となるように含浸させた後、温度380℃で3時間熱処理を行い、撥水化カーボンペーパーを得た。②この撥水化カーボンペーパーの片面上に、カーボン粒子に白金50重量%を担持させてなる触媒粒子にポリテトラフルオロエチレンのディスページョンを加えた懸濁液を加圧濾過形式により均一に堆積させた(堆積量:4mg/cm<sup>2</sup>)。③こうして得られた触媒粒子担持の撥水化カーボンペーパーの触媒粒子面に、NFFION-117(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、Aldrich Chemical社製、商品名)のアルコール溶液を噴霧、含浸させた後、温度80℃、真空中で12時間加熱し、溶媒を除去した。

【0023】以上のとおり作製した燃料電池本体を用い、シールにはパッキン形式(フッ素ゴム製のパッキンを使用)を適用して、図1のように組み立てセットし、導線、ガス管等を接続して供試用固体高分子型燃料電池を構成した。一方、比較例用供試電池として、上記実施例のようにその周辺部分を補強しない、厚さ80μmのNAFION-117膜(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜、Aldrich Chemical社製、商品名)を用いた以外は、上記実施例の場合と同様にして、図1のように電池を組み立てセットし導線、ガス管等を接続した。

【0024】図4は、上記両供試用電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示すものである。その電池操作条件としては、水素流量0.1l/min、酸素流量0.5l/min、水素及び酸素の圧力はともに2.0atm、電池温度60℃で実施した。電流密度とセル電圧とは相関関係にあり、電流密度を増加させるに伴いセル電圧は徐々に降下するが、図4のとおり、実施例供試電池では、セル電圧は電流密度の増加に伴い緩やかに徐々に低下しているのに対して、比較例供試電池ではこれを下回っている。

【0025】このように、実施例及び比較例は、同じ材質の高分子電解質膜を用い、周辺部の補強の有無を除き、その余の点は総べて同様に構成しているのに、その電池性能を異にし、実施例供試電池ではより優れた効果が得られているが、これは、本発明に係る高分子電解質膜周辺部の補強により、その電解質膜の膜厚を小さくできたため、電圧降下を少なくできたことによるものである。図4のとおり、比較例供試電池でも例えば電流密度1A/cm<sup>2</sup>でセル電圧0.4V弱というかなり優れた特性を示しているが、実施例ではこれをさらに上回り(電流密度1A/cm<sup>2</sup>で0.46V)、電流密度1.2A/cm<sup>2</sup>でもセル電圧0.4Vもの値を示している。このように本発明による効果は明らかである。

#### 【0026】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、固体高分子電解質膜の周辺部を補強用繊維材料により補強することにより、その電解質膜の損傷を大幅に低減させ、そ

7

の損傷を実質上皆無とすることができる。また、その補強により電解質膜及び電極とパッキンの間のガスシールを容易且つ確実にすることができ、これにより燃料電池の安全性を高め、電池性能を向上させることができる。

【0027】また、本発明に係る固体高分子電解質膜は、イオン伝導の行われる中央部分（シール部分を除く中央部分）で膜厚を小さくできるため、電圧降下を低減させることができるだけでなく、シール部分である周辺部（電解質膜のシール部分）では繊維材料の補強により破損が防止できるという、従来、相反していた効果を同時に達成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図。

【図2】Oリングによるシール態様の一例を示す図。

【図3】本発明に係る、電解質膜周辺部を補強する過程を示す模式図。

【図4】実施例及び比較例で製作した各供試電極につい

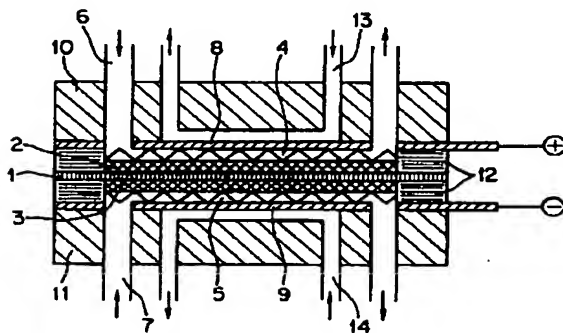
8

て測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

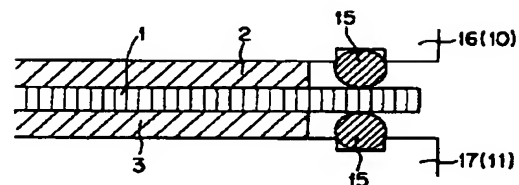
#### 【符号の説明】

- 1 高分子電解質膜
- 2 カソード電極（正極）
- 3 アノード電極（負極）
- 4、5 集電体
- 6 空気供給管
- 7 水素供給管
- 8、9 端子板
- 10、11 枠体（フレーム）
- 12 パッキン
- 13、14 冷却水供給管
- 15 Oリング
- 16、17 セパレータ
- 18 補強用繊維材料
- 19 繊維材料による補強部分
- 20 電極のガス拡散層
- 21 触媒層

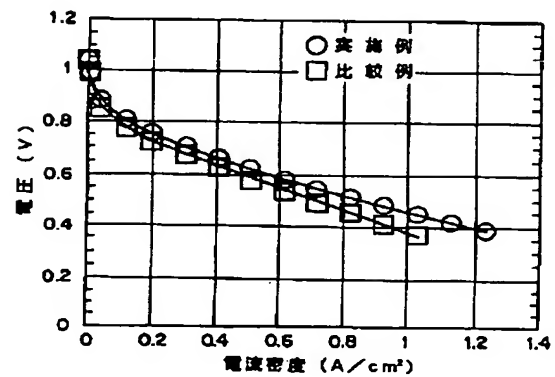
【図1】



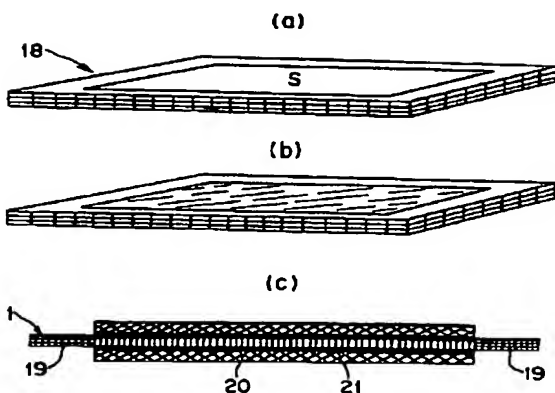
【図2】



【図4】



【図3】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-185881

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/10

H01M 8/02

(21)Application number : 06-339781 (71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

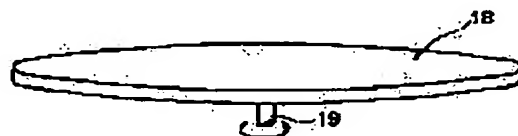
(22)Date of filing : 28.12.1994 (72)Inventor : SEKI TSUTOMU

## (54) SOLID HIGH MOLECULAR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To lessen a drop in cell voltage without any damage to a solid high molecular electrolytic film by forming the film to be thin at a center section and thick at a peripheral section.

**CONSTITUTION:** A disc 18 made of Teflon (R) having a flat surface is fixed to the stage of a spin coating device, and a rotary shaft 19 is rotated at the prescribed speed. Also, the rotation speed is pertinently adjusted, depending on the viscosity, fluidity or the like of a film producing electrolytic solution. Then, when the solution is dropped on the disc 18 on the stage, a film is formed to be thick at a center section and thin at a peripheral section. After the end of a dropping process, the film is shelved and dried at room temperature under the rotation of the stage. Thereafter, the stage is made to stop rotating and placed in a vacuum drier, together with the disc 18 for drying the film at the prescribed temperature. A gas diffusion electrode is jointed to the film so prepared, thereby providing a fuel cell. According to this construction, a cell performance is improved and damages to the film can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-185881

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/10

8/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-339781

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

神奈川県横浜市磯子区汐見台3-3-3303  
-325

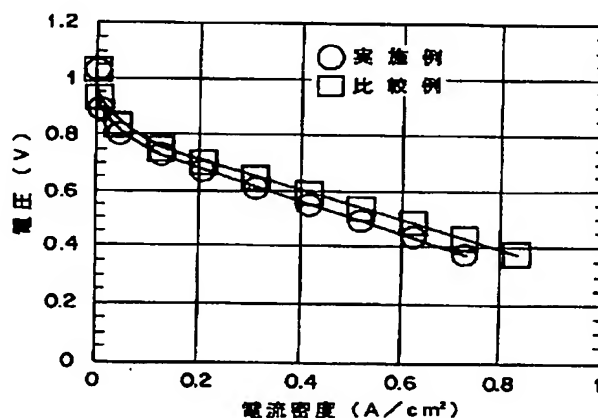
(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】固体高分子型燃料電池において、これを構成する固体高分子電解質膜を、その中央部を薄く、その周辺部を厚くしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池及びその製造方法。

【効果】固体高分子電解質膜中イオン伝導が行われる中央部分（シール部分を除く中央部分）で膜厚を小さくできるため、電圧降下を低減させることができるだけでなく、その膜厚をシール部分である周辺部では厚くしていることにより、シール部での破損が防止できるという、従来、相反していた効果を同時に達成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子型燃料電池において、これを構成する固体高分子電解質膜を、その中央部を薄くし、その周辺部を厚くしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 上記固体高分子電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の膜である請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】 固体高分子型燃料電池の製造方法において、これを構成する固体高分子電解質膜を、固体高分子電解質膜の溶液をスピコーティングにより中央部を薄く、周辺部を厚く作製することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 上記固体高分子電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の膜である請求項 3 記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池及びその製造方法に関し、より具体的には固体高分子型燃料電池における固体高分子電解質膜自体に工夫をすることにより、その膜抵抗による電池の電圧降下を低減させ且つ強度の高い固体高分子型燃料電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池はイオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては具体的にはイオン交換樹脂等の膜が使用され、この高分子電解質膜を挟んで負極（アノード）及び正極（カソード）の両電極を配置し、例えば負極側に燃料としての水素ガスを、また正極側には酸素又は空気を供給して電気化学反応を起こさせることにより電気を発生させるものである。

【0003】 この装置にはこれまで各種態様のものがあるが、図 1 は、この固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図である。図 1 中、1 は高分子電解質膜、2 はカソード電極（正極）、3 はアノード電極（負極）であり、高分子電解質膜 1 は相対するこの正負両電極 2、3 間に当接して配置されている。また 4 はカソード電極側集電体、5 はアノード電極側集電体であり、それぞれ正負の電極 2 及び 3 に当接されている。

【0004】 このうちカソード電極側集電体 4 の電極 2 側には酸素又は空気供給用の溝が設けられ、同じくアノード電極側集電体 5 の電極 3 側には水素供給用の溝が設けられ、正極側集電体 4 の溝は酸素又は空気供給管 6 に、負極側集電体 5 の溝は水素供給管 7 に連通している。また、8 は正極側集電体 4 に当接して設けられたカソード端子板、9 は負極側集電体 5 に当接して設けられたアノード端子板であり、電池の作動中にこれらを通し

て電力が取り出される。

【0005】 10 は上部枠体（上部フレーム）、11 は下部枠体（下部フレーム）であり、これら上下両枠体 10、11 により高分子電解質膜 1 からカソード端子板 8 及びアノード端子板 9 までの電池本体を被って固定されている。これら上下両枠体 10、11 間には、高分子電解質膜 1 からカソード端子板 8 及びアノード端子板 9 までの電池本体の周縁部を囲ってパッキン（ガスケット）12 が設けられ、これによってその電池本体の周縁部を密に固定してシールし、特に高分子電解質膜 1 及び正負両電極 2、3 に対してガスシールされている。なお図 1 中、13 及び 14 は冷却水供給管であり、これらはそれぞれ上部枠体 10 及び下部枠体 11 の内面に設けられた溝（閉じた通路）に連通し、その冷却水によりカソード端子板 8 の背面及びアノード端子板 9 の背面から間接的に冷却するようになっている。

【0006】 以上は、電池本体が単一の場合であるが、この電池本体を二つ以上積み重ねて構成することも行われる。この場合には、二つ以上の各電池本体間にセパレータを介在させ、これにも適宜冷却水用の溝等を設ける必要はあるが、電池本体の周縁部を囲ってパッキンを設け、その電池本体の周縁部を密に固定してシールし、高分子電解質膜 1 及び正負両電極 2、3 に対してガスシールをすること等を含めて、基本的には上述単一の電池本体の場合と同じである。この場合にはパッキン 12 等の締め付けはセパレータをも介して行われる。

【0007】 この場合、上記シールの仕方としては、これまで①上述のとおり高分子電解質膜の周囲にパッキンを介在させて密着させる、②リングを介在させ、これにより密着させる等の手法が用いられ、提案されているが、図 2 は、このうち②リングによる態様を示すものである。図示のとおり電解質膜 1 の上下面に電極 2、3 が配置され、その上下から上下両枠体 10、11 により、また電池本体を二つ以上積み重ねて構成する場合には、上下両枠体 10、11 に加えて、セパレータ 16、17 により、これらと電解質膜 1 の周縁部間に配置されたリング 15 を介在、密着させることでシールされる。なお図 2 中、符号「16（10）」、「17（11）」と示しているのは、セパレータ 16、17 が最上部又は最下部となる場合に、上部枠体 10 又は下部枠体 11 に相当することになるという意味である。

【0008】 しかし、これら①及び②の手法では、パッキン又はリングが高分子電解質膜 1 に直かに当接され、その密着を確実にするためには、何れもそれらパッキン又はリングを強く押圧する必要があるが、このため高分子電解質膜自体を損傷するばかりでなく、前述電池本体全体に対しても必要以上の締め付けが行われてしまうことにもなる。また電解質膜は、通常、温度や加湿の有無により伸縮する性質があり、これによりシール部に負担がかかりやすいため、上述①又は②のうち何れのシ

ール手法をとるにしても、この点にも配慮する必要がある。

【0009】ところで、このような固体高分子型燃料電池において用いるその高分子電解質膜としては、これまで各種提案されてきているが、これらの電解質膜はいずれも通常均一な材質で、しかも均一な厚さで構成され、この固体高分子電解質膜の両側にガス拡散電極を接合して電池としている。この電解質膜中でイオン伝導性が良好であるためには、その膜厚はできるだけ小であるのが望ましいが、イオン伝導性を改善するために膜厚を小さくすると前述シールに要する膜の周辺部において破損する危険が高まってしまう。これとは逆に、その破損の危険性を考慮してそれを厚くするとイオン伝導性が悪くなってしまうていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、固体高分子型燃料電池及びその製造方法において、これを構成する高分子電解質膜自体に着目し、この高分子電解質膜をその周辺部分を厚く、中央部分を薄く構成することにより、その高分子電解質膜を損傷することなく、高分子電解質膜の膜抵抗による電池の電圧降下を低減させ且つ強度の高い固体高分子型燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分子型燃料電池において、これを構成する固体高分子電解質膜を、その中央部を薄く、その周辺部を厚くしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供し、また固体高分子型燃料電池の製造方法において、これを構成する固体高分子電解質膜を、固体高分子電解質膜の溶液をスピニングにより中央部を薄く、周辺部を厚く作製することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供するものである。

【0012】固体高分子型燃料電池用の電解質膜としては、当初の①フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合合成膜から逐次改善、改良され、これまで②部分的にスルホン化したポリスチレン膜、③スチレンージビニルベンゼンをフルオロカーボンのマトリックスにクロスリンクさせた後スルホン化した膜、④、③の膜で $\alpha$ C-H結合を含まない膜、⑤トリフルオロスチレンスルホン酸の重合膜、⑥フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化した膜、⑦パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜等が提案されている。

【0013】本発明は、これら例示の高分子電解質膜とは限らず、高分子電解質膜の種類如何を問わず適用することができる。これら高分子電解質膜のうち、特に⑦パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜は、その優れた電気的特性に加え、化学的にも物理的にもきわめて安定であり、機械的にも大きいこと等から、現在主として

この樹脂膜が使用されている。この膜は、厚さ50～200 $\mu$ m程度の膜として使用され（なお、厚さ80 $\mu$ m程度を下回ると、特にその周辺部について、強度上必ずしも十分ではないが）、この膜厚でも単位面積当りの電気抵抗は0.1～0.5 $\Omega$ 程度で電池の内部抵抗の主な原因とはなり得ないほど小さいが、本発明は、好ましくはこのパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜に対して特に有効に適用することができる。

【0014】図3は、本発明における上記スピニングに使用する装置の原理を説明するための模式図である。図3中、18は回転円板であり、その表面は平らに構成されている。19は、その回転円板1の回転軸であり、操作に当たっては、回転軸19を介して回転板体18を回転させながら、上方から電解質膜形成用の高分子電解質溶液を滴下させる。このとき、その回転数を電解質膜の溶液の粘度や流動性等を加味しながら滴下させて調整、制御することにより、中央部分を例えば30～50 $\mu$ m、周辺部分を例えば100～200 $\mu$ mとし、その中間部分の膜厚を両者間で緩やかな勾配の厚さとなるように調整することができる。

【0015】なお、図示してはいないが、回転円板18の周縁部には堰が設けられ、これにより上記電解質膜の溶液が堰止められ、円板外方へ飛散するのが防止し、上記緩やかな勾配を形成することができる。また回転円板18は、それ自体の上面を膜形成用の面とする場合のほか、これをステージとし、この上に膜形成用の円板を載置固定するようにしても差し支えない。何れにしてもその膜形成用表面は、成膜後良好な離型性のよい材質である必要があり、その好ましい材料の例としては例えばテフロンを挙げることができる。

【0016】上記のようなスピニング操作で得られた成膜は、その成膜終了時点では、その断面は図4(a)に示すような状態であるが、その材質がゴム弾性を有するものである場合（例えば、固体高分子電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂の膜である場合には、やがて図4(b)のような状態となり、この点、ゴム弾性を有するものでなくとも、中央部分が薄いため上下裏返しても同様な形状となる。こうして得られた固体高分子電解質膜には、その両側にガス拡散電極を接合、配置して電池とするが、本発明で得られた膜は、図4(a)又は(b)の何れの状態であっても、電極の接合に支障を来すことはなく、またこれを組み込んだ電池の性能上マイナスとなることはない。

【0017】また、ガス拡散電極は、通常シート状（膜状）の形で適用されるが、そのシート化としては、従来①触媒粒子を含む電極構成材料を電解質としての固体高分子膜に直かに付着させる、②触媒粒子を含む電極構成材料を混練物として圧延等によりシート化する、③触媒粒子を含む懸濁液を基材シート（電極中でガス拡散層となる）としての例えば撥水化カーボンペーパー上に付着

5

させる等の手法で各種態様で行われているが、本発明で得られた電解質膜は、これらの何れの態様でも適用することができる。

【0018】以上、本発明で作製した高分子電解質膜は、イオン伝導の行われる中央部分では膜厚が小さいため電圧降下が低く、シールに使用される周辺部では膜厚が大きいため膜の破損が防止できるという、従来、相反していた効果を同時に達成することができる。また本発明によれば、イオン伝導部分の膜厚を小とすることができることにより、高分子電解質膜の抵抗による電池の電圧降下を低減させることができ、且つ周辺部を厚くすることができることにより、強度の高い電池を得ることができるものである。

【0019】次に、本発明における電解質膜の製造態様について説明すると、(1)図3のようなスピニング装置の上面すなわちステージに表面が平滑なテフロン製の円板を固定し、例えば10000~20000rpmの速度でステージを回転させる。この回転速度は膜製造用電解質溶液の粘度、流動性等如何により適宜調整、制御して行う。(2)ステージに高分子電解質膜の溶液(例えば、Nafion溶液、アルドリッチ社製、商品名)を滴下し、その膜厚について、中央部分が例えば30~50 $\mu$ m、周辺部が例えば100~200 $\mu$ mとなるようにする。この点、例えば前述パーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜では、従来のように膜全体を均一な材質で構成した場合、厚さ80 $\mu$ mを下回ると、その強度上必ずしも十分ではないが、本発明によれば、シール部分となる周辺部を厚くできることで、その強度を得ることができるものである。

【0020】(3)、引続き上記(2)の滴下を終了した後、そのまま回転速度を維持して室温にて放置する。

(4)その後その回転を終了し、膜に溶媒が残っていないことを確認してから、テフロン円板とともに真空乾燥機に入れ、温度80℃、真空中で乾燥して膜から溶媒を完全に除去する。(5)こうして得られた膜にガス拡散電極を接合して燃料電池を得る。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものではないことは勿論である。(1)まず、図3に示すようなスピニング装置のステージに、その周縁部に高さ7mmの堰を設けた直径12cmの表面が平滑なテフロン製の円板を固定し、15500rpmの速度でステージを回転させた。なお、この回転数は、予め下記(3)のアルコール溶液について行った予備試験により定めたものである。

【0022】(2)この回転中のステージにNafion溶液(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のアルコール溶液、Aldrich Chemical社製、登録商標)を滴下し、膜厚が中央部分が40 $\mu$ m、周辺部が150 $\mu$ mとなるようにした。(3)滴下終了後、

6

そのままの回転速度を維持しながら室温にて1時間放置した。(4)その回転を終了した後、膜に溶媒が残っていないことを確認してからテフロン板とともに温度80℃、真空中で乾燥して膜から溶媒を完全に除去した。

(5)、(4)で得られた膜にガス拡散電極を接合して高分子電解質膜-ガス拡散電極接合体(燃料電池本体)を構成した。ここで、このガス拡散電極は、概略、以下①~③のとおりにして作製したものである。

【0023】①まず、表面積100cm<sup>2</sup>、気孔率80%、厚さ0.4mmのカーボンペーパー面に12.5重量%に希釈したネオフロン(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ダイキン工業社製、登録商標)のディスパージョンを、ネオフロンが全体の20重量%となるように含浸させた後、温度380℃で3時間熱処理を行い、撥水化カーボンペーパーを得た。②この撥水化カーボンペーパーの片面上に、カーボン粒子に白金50重量%を担持させてなる触媒粒子にポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを加えた懸濁液を加圧濾過形式により均一に堆積させた(堆積量:4mg/cm<sup>2</sup>)。③こうして得られた触媒粒子担持の撥水化カーボンペーパーの触媒粒子面に、NFFION-117(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、Aldrich Chemical社製、商品名)のアルコール溶液を噴霧、含浸させた後、温度80℃、真空中で12時間加熱し、溶媒を除去した。

【0024】以上のとおり作製した燃料電池本体を用い、シールにはパッキン形式(フッ素ゴム製のパッキンを使用)を適用して、図1のように電池を組み立てセットし、導線、ガス管等を接続して供試用固体高分子型燃料電池を構成した。一方、比較例用供試電池として、厚さ80 $\mu$ mのNAFION-117膜(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜、Aldrich Chemical社製、商品名)を用いた以外は、上記実施例の場合と同様にして、図1のように電池を組み立てセットし導線、ガス管等を接続した。

【0025】図5は、上記両供試用電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示すものである。その電池操作条件としては、水素流量0.1l/min、酸素流量0.5l/min、水素及び酸素の圧力はともに2.0atm、電池温度60℃で実施した。電流密度とセル電圧とは相関関係にあり、電流密度を増加させるに伴いセル電圧は徐々に低下するが、図5のとおり、実施例供試電池では、セル電圧は電流密度の増加に伴い緩やかに徐々に低下しているのに対して、比較例供試電池ではこれを下回っている。

【0026】このように、実施例及び比較例は、同じ材質の高分子電解質膜を用い、実施例では前記のとおりその中央部を薄く周辺部を厚くした点を除き、その余の点は総べて同様に構成しているのに、その電池性能を異にし、実施例供試電池ではより優れた効果が得られている

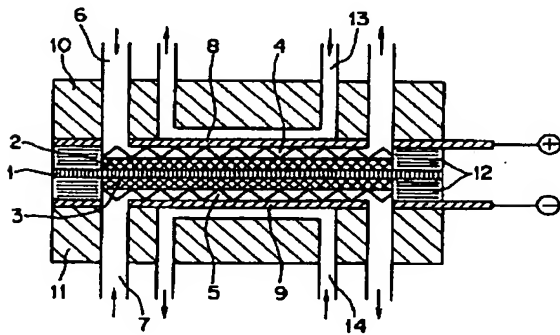
が、これは、本発明に係る高分子電解質膜では、その中央部を薄く周辺部を厚くしたことにより、その電解質膜の膜厚を小さくできたため、電圧降下を少なくできたことによるものである。図4のとおり、比較例供試電池では、例えば電流密度  $0.7 \text{ A/cm}^2$  でセル電圧  $0.4 \text{ V}$  弱という値を示しているが、実施例ではこれを上回り（電流密度  $0.7 \text{ A/cm}^2$  で  $0.44 \text{ V}$ ）、電流密度  $0.8 \text{ A/cm}^2$  でもセル電圧  $0.4 \text{ V}$  程度の値を示している。このように本発明による効果は明らかである。

#### 【0027】

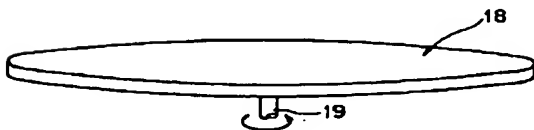
【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、固体高分子電解質膜について、その中央部を薄くし、周辺部を厚くしたことにより、電池性能を向上させながら、その電解質膜の損傷を低減させ、その損傷を防止することができる。また電解質膜及び電極とパッキンの間のガスシールを容易且つ確実にすることができ、燃料電池の安全性を向上させ、延いて電池特性を向上させることができる。

【0028】また、本発明に係る固体高分子電解質膜は、イオン伝導の行われる中央部分（シール部分を除く中央部分）で膜厚を小さくしているため、これにより電圧降下を低減させることができるだけでなく、シール部分である周辺部（電解質膜のシール部分）では膜厚を厚くしていることにより、シール部での破損が防止できるという、従来、相反していた効果を同時に達成すること

【図1】



【図3】



ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図。

【図2】Oリングによるシール態様の一例を示す図。

【図3】本発明で使用するスピンコーティング装置の原理を説明するための模式図。

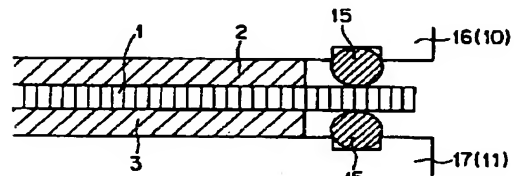
【図4】本発明における高分子電解質膜の断面図。

10 【図5】実施例及び比較例で製作した各供試電極について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

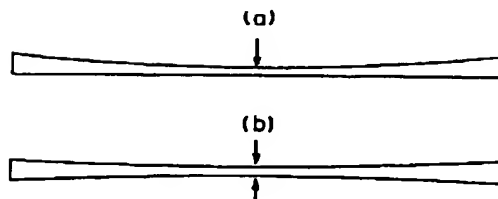
#### 【符号の説明】

- 1 高分子電解質膜
- 2 カソード電極（正極）
- 3 アノード電極（負極）
- 4、5 集電体
- 6 空気供給管
- 7 水素供給管
- 8、9 端子板
- 10、11 枠体（フレーム）
- 12 パッキン
- 13、14 冷却水供給管
- 15 Oリング
- 16、17 セパレータ
- 18 回転円板
- 19 回転軸

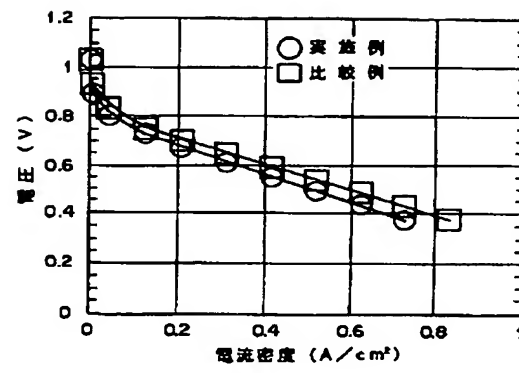
【図2】



【図4】



【図5】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-208413

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-  
001446

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.01.2001

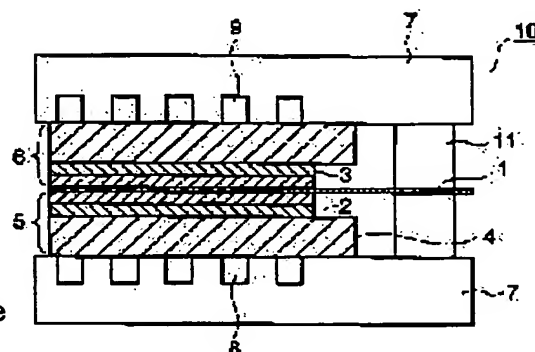
(72)Inventor : HIDAI MASAKAZU  
AOKI TSUTOMU

## (54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To protect a polymer membrane from damage by effective radiation of generated heat at the end of electrodes.

**SOLUTION:** The solid polymer electrolyte fuel cell is composed of a solid polymer electrolyte membrane 1, and a pair of electrodes 5 and 6 consisting of electrode substrates 4 arranged on both sides of the solid polymer electrolyte membrane 1 with a catalyst layer 2 lying in between. For this fuel cell, at least one electrode substrate 4 is made larger in size than the catalyst layer 2 and its outer periphery is made to be positioned outside the catalyst layer 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-208413

(P2002-208413A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)IntCl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
8/10

テ-マコ-ト(参考)

E 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-1446(P2001-1446)

(22)出願日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 干 綱 将一

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株  
式会社東芝浜川崎工場内

(72)発明者 青木 努

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株  
式会社東芝浜川崎工場内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

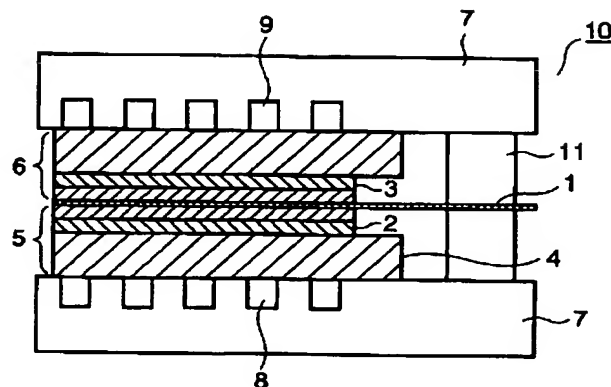
Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CC10

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】電極端部における発熱を効率的に放熱し、高分子膜の破損を防止することにある。

【解決手段】固体高分子電解質膜1、この固体高分子電解質膜1の両面に触媒層2を介して配置される電極基材4からなる1対の電極5、6を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、少なくとも一方の電極の電極基材4を触媒層2より大きい面積とし、且つその外周が触媒層2より外側に位置するように構成する。





## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜、この固体高分子電解質膜の両面に触媒層を介して配置される電極基材からなる 1 対の電極を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、

少なくとも一方の電極の電極基材を触媒層より大きい面積とし、且つその外周が触媒層より外側に位置するように構成したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池において、

前記触媒層の外周より外側の領域における前記電極基材の密度が前記触媒層の外周より内側の領域よりも高くしたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池において前記触媒層の外周より外側の領域の前記電極基材にカーボン粒子を含浸し、前記電極基材の密度を高くしたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 請求項 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池において、

前記触媒層の外周より外側の領域の前記電極基材にフッ素系樹脂を含浸し、前記電極基材の密度を高くしたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】 固体高分子電解質膜を介して 1 対の電極を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、

少なくとも一方の電極は、前記固体高分子電解質膜の一方の面に形成され周辺部分に接着効果を持つ物質が額縁状に含浸された触媒層と、この触媒層の背面にガス拡散層を介して配置された電極基材とから構成されたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の固体高分子電解質型燃料電池において、触媒層に含浸される物質は、高分子電解質であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 7】 請求項 5 に記載の固体高分子電解質型燃料電池において、触媒層に含浸される物質は、フェノール樹脂であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 8】 固体高分子膜電解質を介して 1 対の電極を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、

少なくとも一方の電極は、前記固体高分子電解質膜の一方の面に形成され周辺部分に接着効果を持つ物質が額縁状に含浸された触媒層と、この触媒層の背面にガス拡散層を介して配置された電極基材と、この電極基材の背面に配置され内周が前記触媒層の外周よりも内側に位置し、外周が前記触媒層の外周よりも外側に位置する額縁状のシートとから構成されたことを特徴とする固体高分子

\*子電解質型燃料電池。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の固体高分子電解質型燃料電池において、

電極基材の背面に配置する額縁状のシートはフッ素系樹脂シートであることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に係わり、特に電極端部における温度上昇による高分子電解質膜の破損を防止するようにした固体高分子電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する装置で、通常は電解質を挟んで一対の多孔質電極を配すると共に、一方の電極の背面に水素などの気体燃料を接触させ、他方の電極の背面に酸素など酸化剤を接触させ、このときに起こる電気化学反応により発生する電気エネルギーを上記一対の電極から取り出すようにしている。

【0003】 ところで、固体高分子電解質型燃料電池

(以下 P E F C と称する) においては、上記電解質として一般にパーフルオロスルホン酸からなるイオン導電性を有する固体高分子電解質膜が使用される。この固体高分子電解質膜は低温で導電性を有するため、P E F C はその他の形式の燃料電池に比較して低温 (60℃～120℃) で動作する。そのため、電池を構成する材料に対する制約が少なく、短時間に起動可能である。

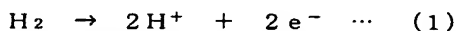
【0004】 従来の P E F C の単電池の構成を、図 7 を用いて説明する。

【0005】 図 7 において、10 は単電池で、この単電池 10 は固体高分子電解質膜 1 の一方の面に燃料電極 5 が配置され、他方の面に酸化剤電極 6 が配置されている。これら燃料電極 5 及び酸化剤電極 6 は、それぞれ電極基材 4 とその表面にガス拡散層 3 を介して形成される触媒層 2 から構成される。

【0006】 そして、これら燃料電極 5 及び酸化剤電極 6 の背面には、気体の流路となる燃料溝 8 及び空気溝 9 を有する気体不透過性のセパレータ 7 が配置されている。

【0007】 このような構成の単電池 10 において、燃料電極 5 には (1) 式に示すような反応が起こる。

【0008】



また、酸化剤電極 6 においては、式 (2) の反応が起こる。

【0009】



一方、燃料電池の運転時においては、燃料電極 5 の燃料

40 気体と酸化剤電極 6 の酸化剤とを分離するため、燃料気

体と酸化剤とをそれぞれの極に閉じ込める構造とする必要がある。

【0010】そこで、従来のPEFCにおいては、電池端部の構造として図8に示すように電極の面積よりも高分子電解質膜1の面積を広くし、高分子電解質膜1の電極よりも外側の部分をガスケット11で挟むようにしている。

【0011】従って、このガスケット11によって燃料気体と酸化剤とをそれぞれの極に閉じ込め、外部への気体の漏れを防止できる。

【0012】なお、図8において、図7と同一の構成要素には同一符号を付して示し、ここではその説明を省略する。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような電池端部構造のPEFCにおいて、運転中に高分子電解質膜が破損すると、両極の反応ガスが互いに混合するクロスリークが発生して電池性能が低下し、更には運転不能になるという問題がある。すなわち、これらの燃料気体と酸化剤とが混合されると、上記(1)(2)式の反応が一方の電極で起こり、発電効率が落ちるといった弊害をもたらす。

【0014】また、上記(1)(2)式で表される反応は、発熱反応であるため、電極で発生する反応熱が放熱されないと温度が過剰に上昇し、この温度により高分子電解質膜が長時間晒されると破損する。

【0015】すなわち、電極部材および反応ガスの熱伝導率は、例えば電極基材 $7\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、触媒層 $3\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、ガス拡散層 $3\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、水素ガス $0.2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、空気ガス $0.03\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ である。さらに、電極部材を通しての伝熱量は部材の厚さに比例する。この場合、部材の厚さは触媒層、ガス拡散層がおおよそ30ミクロン、電極基材が300ミクロンである。従って、反応熱の伝熱は主に電極基材によるものである。

【0016】ところで、電極端部において、触媒層の方が電極基材よりも面積の大きい領域が存在すると、電極基材による放熱が無く温度が上昇する。例えば、触媒層の方が1mm大きいと70℃の温度上昇となる。

【0017】また、触媒層と電極基材の面積が等しくても、製造時には図9に示すように触媒層端部14が崩れてしまうことがある。この触媒層端部14に崩れた部分14aであっても、電気的な接触が保たれていれば電流が流れるために上記(1)、(2)式の反応は進行する。

【0018】しかし、崩れた場所においては、触媒層2とガス拡散層3との間の接触が無くなっているために、その間に空間が生じる。この空間中の気体は伝熱係数が低いために、崩れた部分14aの触媒における反応熱の放熱を妨げる。

【0019】本発明は上記のような問題を解消するため

になされたもので、電極端部における温度上昇による高分子電解質膜の破損を防止し、長時間運転が可能な燃料電池の電極を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するため、固体高分子膜電解質を介して触媒層を有する1対の電極を有して、その触媒層の周囲にいくらかの層を持たない固体高分子電解質型燃料電池において、少なくとも一方の電極において、電極基材が触媒層より大きい面積を有し、その外周が触媒層の外周より外側に位置する構成とするものである。

【0021】このような構成の固体高分子電解質型燃料電池とすれば、電極基材の外側に触媒層が露出することを防止する。このとき触媒における化学反応によって生じた熱は電極基材を通して放熱される。触媒層が露出する場合には触媒における反応熱は気体を通して放熱されるが、電極基材の伝熱係数は気体に比較して1～2桁大きいために、本発明の構成においては効率的に反応熱を除去でき、触媒層の端部における温度上昇による高分子膜の破損を防止することができる。

【0022】また、ガス拡散層を有する電極において、ガス拡散層の面積も触媒層よりも大きくすることによって、製造時において触媒層の端部が崩れた場合に、崩れた触媒に対してもガス拡散層が接触する構成を得ることができる。このとき、触媒上における化学反応によって生じた熱はガス拡散層から電極基材を通して放熱されるために、触媒層の端部における温度上昇による高分子膜の破損を防止することができる。

【0023】本発明は固体高分子電解質膜を介して1対の電極を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、少なくとも一方の電極は、前記固体高分子電解質膜の一方の面に形成され周辺部分に接着効果を持つ物質が額縁状に含浸された触媒層と、この触媒層の背面にガス拡散層を介して配置された電極基材とから構成される。

【0024】このような構成の固体高分子電解質型燃料電池とすれば、触媒層の周辺に接着効果を持つ物質を含浸することによって、端部における触媒層の崩れを防止できる。すなわち、触媒層が崩れると空間が生じて断熱層となり放熱を妨げるが、触媒層の崩れを防止することによって放熱の効果を保ち、触媒層の端部における温度上昇による高分子膜の破損を防止することができる。

【0025】さらに、本発明は固体高分子膜電解質を介して1対の電極を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、少なくとも一方の電極は、前記固体高分子電解質膜の一方の面に形成され周辺部分に接着効果を持つ物質が額縁状に含浸された触媒層と、この触媒層の背面にガス拡散層を介して配置された電極基材と、この電極基材の背面に配置され内周が前記触媒層の外周よりも内側に位置し、外周が前記触媒層の外周よりも外側に位置する額縁状のシートとから構成される。

【0026】このような構成の固体高分子電解質型燃料電池とすれば、額縁状のシートにより電池を上下から押える締付力が周辺部分で他の場所より強くなる。触媒層の端部を強く押え付けることにより、触媒層の端部での崩れを防止できる。すなわち、触媒層が崩れると空間が生じて断熱層となり放熱を妨げるが、触媒層の崩れを防止することによって放熱の効果を保ち、触媒層の端部における温度上昇による高分子膜の破損を防止することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

【0028】図1は本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第1の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図で、図8と同一構成要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる点について述べる。

【0029】本実施の形態においては、図1に示すように両電極の電極基材4を触媒層2及びガス拡散層3より大きい面積とし、且つその外周が触媒層2及びガス拡散層3より外側に位置するようにしたものである。

【0030】一般的に触媒層2とガス拡散層3は、カーボン粒子あるいは触媒粒子を溶液にして、スクリーンプリンター等のプリンターを用いて、電極上あるいは高分子電解質膜1上に塗布されて形成されている。

【0031】スクリーンプリンターでは、メッシュのスクリーンの上から触媒の溶液が塗布される。この場合、スクリーンのメッシュ部分の領域を、電極基材4の面積よりも小さな領域にすることによって、電極基材4よりも小さい面積のガス拡散層3および触媒層2を形成する。

【0032】また、ダイコーターやカーテンコーターで塗布する場合には、電極基材4よりも面積の小さな枠、つまり電極基材4の外周よりも小さな内周の枠を設けてダイコーターやカーテンコーターで塗布することによって、電極基材4よりも小さい面積のガス拡散層3および触媒層2が形成される。

【0033】このように電極基材4の面積を触媒層2よりも大きくすることによって、例えば、製造のバラツキがあっても触媒層2が電極基材4の外側にはみ出すことを防止できる。このとき、触媒上における化学反応によって生じた熱は、電極基材4を通して放熱される。

【0034】また、触媒層2で発生する化学反応熱が電極基材4を通して放熱することにより、触媒層2の端部における温度上昇を抑制することが可能となる。従って、高分子膜が破損することを防止することが可能となる。

【0035】図2は本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第2の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図で、図8と同一構成要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる点について述べる。

【0036】本実施の形態においては、図2に示すように両電極の電極基材4及びガス拡散層3を触媒層2より大きい面積とし、且つその外周が電極基材4及びガス拡散層3より外側に位置するようにしたものである。

【0037】このような構成の電池を製造するには、触媒層2を高分子電解質膜1の両面に塗布して形成し、ガス拡散層3を触媒層2よりも広い面積の電極基材4に塗布して形成した後に、触媒層2を形成した高分子電解質膜1の両面にガス拡散層3を形成した電極基材4を貼り合わせることによって、電極基材4及びガス拡散層3の面積を触媒層2よりも大きくすることができる。

【0038】このように電極基材4及びガス拡散層3の面積を触媒層2よりも大きくすることにより、触媒層2の端部が崩れて島を形成しても、島となった触媒に対してガス拡散層4が接触するので、このとき触媒上における化学反応によって生じた熱はガス拡散層3から電極基材4を通して放熱される。

【0039】このように第2の実施の形態によれば、触媒層2で発生する化学反応熱を電極基材4を通して放熱することにより、触媒層2の端部における温度上昇を抑制することが可能となる。従って、高分子電解質膜1の破損を防止することが可能となる。

【0040】図3は本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第3の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図で、図8と同一構成要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる点について述べる。

【0041】本実施の形態においては、図3に示すように両電極の電極基材4を触媒層2より大きい面積とし、且つその外周が電極基材4より外側に位置するように構成すると共に、両電極の電極基材4の外周部にカーボンの粒子やフッ素系樹脂などの耐熱性、耐酸性に優れた物質12を含浸し、触媒層2の外周よりも外側の領域の密度を内側の領域の密度よりも高くしたものである。

【0042】この場合、触媒層2の領域の外側に含浸しているために、電気伝導性に劣るフッ素を含む耐熱性樹脂であっても、電池性能に影響を与えることはない。

【0043】このように伝熱性の物質12を、電極基材4の外周部に含浸することによって、電極基材4の伝熱係数を大きくすることが可能となる。

【0044】従って、触媒層2で発生する化学反応熱を電極基材4を通して放熱する際に、電極基材4の伝熱係数を大きくすることによって、効率的に放熱することが可能となり、高分子電解質膜1の破損を効率的に防止することができる。

【0045】図4は本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第4の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図で、図8と同一構成要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる点について述べる。

【0046】第4の実施の形態では、図4に示すように両電極の電極基材4及びガス拡散層3を触媒層2より大

きい面積とし、且つその外周が電極基材4及びガス拡散層3より外側に位置するように構成すると共に、電極基材4及びガス拡散層3の外周部にカーボンの粒子やフッ素系樹脂などの耐熱性、耐酸性に優れた物質12を含浸し、触媒層2の外周よりも外側の領域の密度を内側の領域の密度よりも高くしたものである。

【0047】このように伝熱性の物質12を、電極基材4及びガス拡散層3の外周部に含浸することによって、電極基材4の伝熱係数を大きくすることが可能となる。

【0048】従って、触媒層2で発生する化学反応熱を電極基材4及びガス拡散層3を通して放熱する際に、電極基材4の伝熱係数を大きくすることによって、効率的に放熱することが可能となり、高分子電解質膜1の破損を効率的に防止することができる。

【0049】図5は本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第5の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図で、図8と同一構成要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる点について述べる。

【0050】本実施の形態においては、図5に示すように両電極の電極基材4及びガス拡散層3を触媒層2より大きい面積とし、且つその外周が電極基材4及びガス拡散層3より外側に位置するようにすると共に、触媒層2の周辺部分に接着効果を持つ物質13を含浸するものである。この接着効果を持つ物質13としては、例えば高分子電解質膜1のアルコール溶液を含浸後に乾燥されたものや、フェノール樹脂、あるいはPVdF（ポリビニリデンジフルオロライト）が使用される。

【0051】このように触媒層2の周辺部分に接着効果を持つ物質13を含浸することによって、触媒層の端部における崩れを防止することが可能となる。

【0052】従って、触媒層2の端部の崩れによる断熱層の形成が防止されるので、触媒層2の端部における温度上昇を抑制することが可能となり、高分子電解質膜1が高温に晒されて破損されることを防止できる。

【0053】図6は本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第6の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図で、図8と同一構成要素には同一符号を付してその説明を省略し、ここでは異なる点について述べる。

【0054】本実施の形態においては、図6に示すように両電極の電極基材4とセパレータ7との間に額縁状の例えばフッ素系樹脂からなるシート14を挿入するものである。このシート14はその外周が触媒層2の外周よりも外側に突出する大きさのものである。

【0055】この構造においては、シート14の部分だけ電極基材4がつぶれて、電池10とセパレータ7とは電池全面で接触する。シート14が厚すぎる場合には、電池10とセパレータ7との接触が不良となり、電気的な抵抗が増加するために、電池の発電効率が減少するという不利益を生じる。

【0056】この場合、電極基材4の厚さは通常およそ

300ミクロン程度なので、シート14の厚さは30ミクロン以下にする必要がある。この場合、シート14としての効果を得るためには、10～20ミクロンの厚さが望ましい。

【0057】このように本実施の形態では、額縁状のシート14により電池10を上下から押さえるように締付けると、その締付け力が周辺部分で他の場所よりも強くなるので、触媒層2の端部での崩れを防止することが可能となる。

10 【0058】従って、触媒層端部の崩れによる断熱層が形成されないので、触媒層端部における温度上昇を抑制することが可能となり、高分子電解質膜1の破損を防止することができる。

【0059】なお、前述した第1乃至第6の実施の形態では、燃料電極及び酸化剤電極の両電極の電極基材4側の構造を対象として説明したが、いずれか一方の電極の電極基材4側に対してのみ、各実施の形態と同様の構造を採用してもよい。

【0060】

20 【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、電極端部における発熱を効率的に放熱し、高分子膜の破損を防止することができる固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第1の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図。

【図2】本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第2の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図。

30 【図3】本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第3の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図。

【図4】本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第4の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図。

【図5】本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第5の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図。

【図6】本発明による固体高分子電解質型燃料電池の第6の実施の形態における電池端部の構造を示す断面図。

【図7】従来の固体高分子電解質型燃料電池を示す模式図。

40 【図8】従来の固体高分子電解質型燃料電池の端部構造を示す模式図。

【図9】従来の固体高分子電解質型燃料電池の端部における触媒層の崩れの模式図。

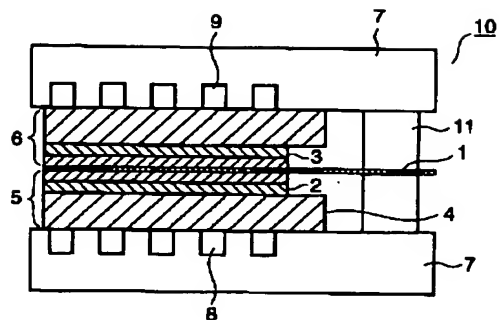
【符号の説明】

- 1…高分子電解質膜
- 2…触媒層
- 3…ガス拡散層
- 4…電極基材
- 5…燃料電極
- 6…酸化剤電極
- 7…セパレータ

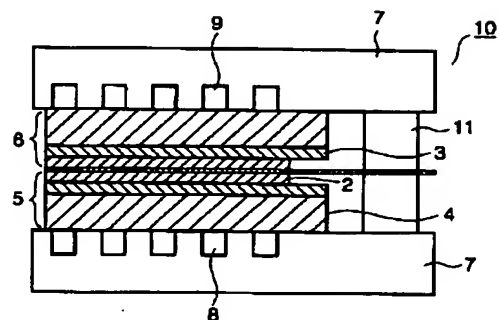
8…燃料溝  
9…酸化剤溝  
10…単電池  
11…ガスケット

12…耐熱性、耐酸性に優れた物質  
13…接着効果を持つ物質  
14…シート

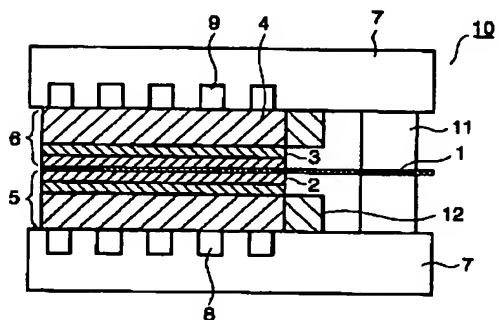
【図 1】



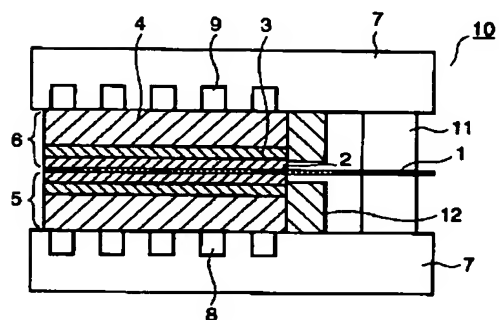
【図 2】



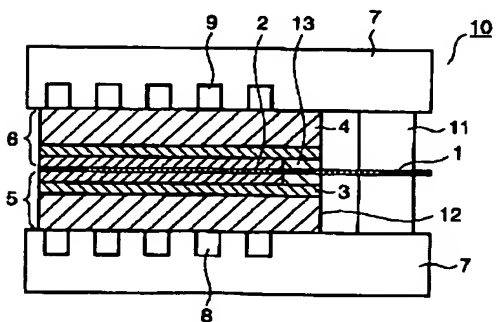
【図 3】



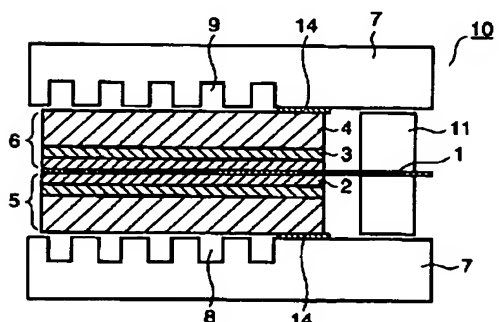
【図 4】



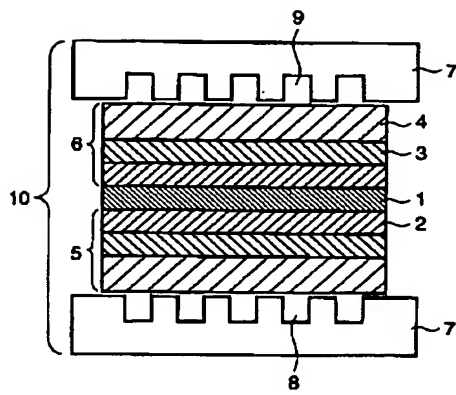
【図 5】



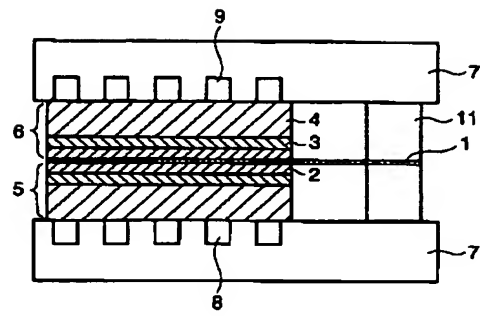
【図 6】



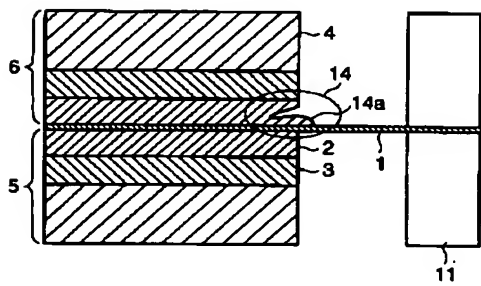
【図 7】



【図 8】



【図 9】



**SOLID HIGH-MOLECULAR ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL**

**Publication number:** JP2000215903

**Publication date:** 2000-08-04

**Inventor:** TANAKA MASATOSHI; SUZUKI NAOTOSHI

**Applicant:** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

**Classification:**

- international: **H01M8/02; H01M8/10; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7):**  
**H01M8/02; H01M8/10**

- european:

**Application number:** JP19990015897 19990125

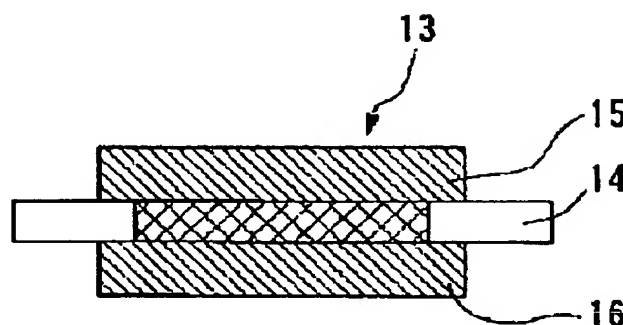
**Priority number(s):** JP19990015897 19990125

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2000215903**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid high-molecular electrolyte type fuel cell equipped with an electrode joint body improved in durability against shearing stress of the electrode joint body, prevented from degradation due to heat and humidity histories in operation to prevent the loss of a reaction gas separation function due to rupture and capable of performing a stable operation.

**SOLUTION:** This solid high-molecular electrolyte type fuel cell provided with an electrode joint body 13, has the following features; a solid high-molecular film 14 comprises a central part having hydrogen ion conductivity and an outside peripheral part formed on the circumference of the central part; the area of the central part is smaller than that of any of gas diffusion electrodes 15, 16 of a positive electrode and a negative electrode; and the central part is positioned inside of the circumferences of the gas diffusion electrodes 15, 16 of the positive electrode and the negative electrode.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-215903

(P2000-215903A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P 5 H 0 2 6

8/10

8/10

E

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-15897

(22) 出願日

平成11年1月25日 (1999.1.25)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 田中 正俊

神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 鈴木 直俊

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

(74) 代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX05 EE18 HH02 HH03

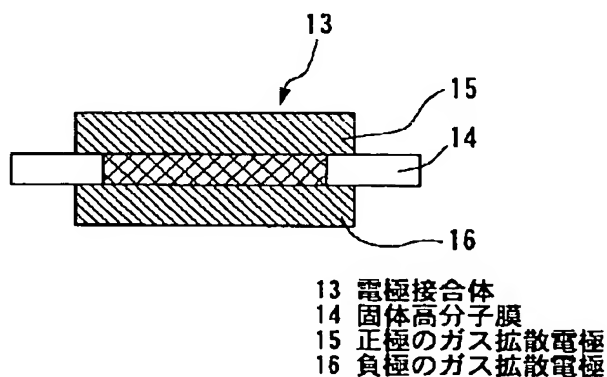
HH06

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】電極接合体のせん断応力への耐久性を向上させ、また、運転時の熱および湿度履歴による劣化を防止して破断による反応ガス分離機能の喪失を予防し、安定した運転を行える電極接合体を備えた固体高分子電解質型燃料電池を得る。

【解決手段】電極接合体13を備える固体高分子電解質型燃料電池において、固体高分子膜14は、水素イオン伝導性を有する中心部と、この中心部の外周に設けられた外周部とからなり、中心部の面積は正極および負極のガス拡散電極15、16のいずれの面積よりも小さく、中心部は正極および負極のガス拡散電極15、16の外周より内側に位置することを特徴とする。





## 【特許請求の範囲】

【請求項１】 水素イオン伝導性を持つ固体高分子電解質を含有する固体高分子膜と、この固体高分子膜の両面に接合される正極および負極のガス拡散電極とから構成される電極接合体を備えて成る固体高分子電解質型燃料電池において、前記固体高分子膜は、水素イオン伝導性を有する中心部と、この中心部の外周に設けられた外周部とからなり、前記中心部の面積は前記正極および負極のガス拡散電極のいずれの面積よりも小さく、前記中心部は前記正極および負極のガス拡散電極の外周より内側に位置することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項２】 請求項１記載の固体高分子電解質型燃料電池において、中心部は水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質のみからなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項３】 請求項２記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は水素イオン伝導性を有さない物質からなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項４】 請求項２記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質と水素イオン伝導性を有さない物質とからなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項５】 請求項１記載の固体高分子電解質型燃料電池において、中心部は水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質と水素イオン伝導性を有さない物質とからなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項６】 請求項５記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は水素イオン伝導性を有さない物質からなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項７】 請求項５記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は、水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質と水素イオン伝導性を有さない物質とからなり、前記外周部における水素イオン伝導性を有さない物質の単位体積当りの重量が、前記中心部における単位体積当りの重量よりも大きいことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項８】 請求項２または５に記載の固体高分子電解質型燃料電池において、中心部が、固体高分子膜の厚み方向において、電子に対する直流抵抗が  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  以上であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項９】 請求項３、４、６または７のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部が電子伝導に対して不良導体であり、固体高分子膜の厚み方向において、電子に対する直流抵抗が  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  以上であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換させる固体高分子電解質型燃料電池に係り、燃料電池に適用される電極接合体の機能低下および劣化を防止して、健全な運転を行える固体高分子電解質型燃料電池に関する。

## 【０００２】

【従来の技術】燃料電池は、連続して供給される流体を原料に電気化学反応を行い、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電装置である。そして、この燃料電池は、イオン伝導性の電解質層と、この電解質層の両面に配置される正極および負極の電極とからなる電極接合体を備えており、この電極接合体の両側にセパレータおよびガasketを組み合わせて単セルを構成し、この単セルを複数積層することで電池を構成する。

【０００３】燃料電池には、りん酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池および固体高分子電解質型燃料電池などのいくつかのタイプがあるが、このうち固体高分子電解質型燃料電池が、近年注目を集めている。

【０００４】この固体高分子電解質型燃料電池は、イオンとして水素イオンを、電解質層として水素イオン伝導性を持つ固体高分子電解質を、正極および負極の電極としてガス拡散電極を使用している。このため、固体高分子電解質型燃料電池は、水の沸点以下の比較的低温で運転され、高出力密度が期待される。

【０００５】水素イオン伝導性を持つ固体高分子電解質としては、例えば、スルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜、スルホン酸基を持つポリエーテルケトン系の陽イオン交換膜、スルホン酸基を持つポリエーテルサルホン系の陽イオン交換膜およびパーフルオロカーボンスルホン酸重合体を用いた陽イオン交換膜などが挙げられる。

【０００６】図１２は、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成単位である単セルを示す断面図である。

【０００７】図１２に示すように、単セル１は、水素イオン伝導性を有する固体高分子を含有する層（以下、「固体高分子膜」とする）２と、この固体高分子膜２の側面に配置される正極のガス拡散電極３および負極のガス拡散電極４とから構成される電極接合体５を備えている。そして、この電極接合体５の外周には、反応ガスまたは冷却水を供給する反応ガス流路であるガスマニホールドおよび水マニホールドを有するセパレータ６およびセパレータ６'が配置される。なお、このセパレータ６およびセパレータ６'は、電子伝導性を有する材料から構成される。

【０００８】また、固体高分子膜２およびセパレータ６の両端部であって、この固体高分子膜２とセパレータ６との間にはガasket７が設置され、このガasket７

により、直接的または間接的に固体高分子膜2が締め付けられる。ガスケット7は電子絶縁材料であることが多いが、それに限らない。

【0009】そして、このような構成を有する単セル1が複数積層されて、図示しない燃料電池が構成される。

【0010】図12に示すように、固体高分子膜2の機能は、ガス拡散電極3、4間のイオン伝導機能および電子伝導絶縁機能を有するだけではなく、例えば、正極3および負極4の反応ガス流路を隔離したり、また、固体高分子膜2の側面方向に設けられたガスマニホールド、水マニホールドおよび外気からガス流路を隔離するなどのガスシール機能を有する。さらに、ガス拡散電極の正極3側のセパレータ6と負極4側のセパレータ6'とを電子伝導上絶縁する、もしくは、セパレータ6'をつくらずに、正極と負極のセパレータを電子伝導上絶縁するなどの機能を有する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したように、ガスシール機能を確保するために固体高分子膜2はガスケット7により締め付けられているが、この締付力により固体高分子膜2には局所的に大きな荷重がかかり、固体高分子膜2が経時的に破損して、ガスシール機能を喪失していく傾向が見られた。

【0012】実際、このガスケット7における締付力は、 $20\text{ kg/cm}^2$ という実績値を得ており、固体高分子膜2には過剰なせん断応力がかかってしまう。また、この固体高分子膜2はすべて固体高分子電解質から構成されていた。即ち、固体高分子電解質は、電解質としての機能を発現するよう選定された材料であり、このような締付圧で使用されることは望ましくない。このため、固体高分子膜2は、前述した $20\text{ kg/cm}^2$ という実績値に昇るせん断応力に対して耐久性を維持できず、締付によるせん断により経時的に破損し易くガスシール機能を喪失していくという問題を有していた。

【0013】また、固体高分子電解質がイオン伝導性を発現し、発電に供しうる状態とするには吸水する必要があるが、これらの材料は吸水により強度が低下するという傾向が見られた。固体高分子が吸収する水分量は温度に依存し、温度が高いほど吸水量は増加する。換言すると、固体高分子膜2は燃料電池の運転状態では強度が低下し、また運転温度が上昇するに従い強度が低下するため、破損し易くなるという問題を有していた。

【0014】一方、電極接合体5の近傍においても問題が発生した。

【0015】電極接合体5は、固体高分子膜2と正極3および負極4のガス拡散電極とを熱圧着により接合して形成されるが、この際、加熱および乾燥に伴う固体高分子膜2の収縮により電極板周囲の固体高分子膜2に延伸応力がかかり、他の部分より薄くなる現象が見られる。このため、固体高分子膜2のセパレータ6およびセパレ

ータ6'により内側、ガス拡散電極3、4より外側にあたる部分は強度が低下する傾向がみられた。これに加えて、固体高分子膜2はガス拡散電極3、4で押し付けられるが、固体高分子膜2にはガス拡散電極3、4の端部でせん断応力がかかっていた。このため、特にガス拡散電極3、4の端部にあたる部分は強度が低下する傾向がみられた。

【0016】また、図12に示すように、電極板で挟持されている部分およびセパレータ6およびセパレータ6'で挟持されている部分での固体高分子膜2は拘束されているのに対し、ガスケット7より内側、ガス拡散電極3、4より外側にあたる部分Aの固体高分子膜2は拘束されていないため、自由に膨張および収縮を繰り返す。このため、燃料電池の運転および停止条件に依存する温度および湿度の履歴の影響を受けて、固体高分子膜2が膨張および収縮を繰り返していた。

【0017】これらの原因により、従来の固体高分子膜2は製造時から強度が低い傾向がある上に経時的に疲労し、ガスケット7より内側、ガス拡散電極3、4より外側にあたる部分A、特にガス拡散電極3、4の端部にあたる部分で破断する傾向がみられた。これは固体高分子電解質のみからなる固体高分子膜2では、運転時間百時間以内で発生することもある。

【0018】この部分の反応ガスを分離する部材は固体高分子膜2しか存在しないので、破断は即ち反応ガスの混合を意味し、燃料電池の運転に重大な支障を生ずる。このため、固体高分子膜2のガスケット7より内側、ガス拡散電極3、4より外側にあたる部分Aでの破断は特に解決の要求される課題である。このため種々の研究がなされ、例えば、正極3および負極4のガス拡散電極の大きさに意図的に差をつけ、ガス拡散電極3、4端部でのせん断の低減を図った提案もなされている。しかし、この方法においても、より小さい電極の端部、即ち、角の部分がより大きい電極の平面部に押し付けられて間に挟まった固体高分子膜2にせん断がかかり、小さい電極の角にせん断が発生してしまい、破断防止効果が十分ではなかった。

【0019】本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、電極接合体5のせん断応力への耐久性を向上させ、また、運転時の熱および湿度履歴による劣化を防止して破断による反応ガス分離機能の喪失を予防し、健全な運転を行える固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性を持つ固体高分子電解質を含有する固体高分子膜と、この固体高分子膜の両面に接合される正極および負極のガス拡散電極とから構成される電極接合体を備えて成る固体高分子電解質型燃料電池において、前記固体高分子膜は、水素イオ

ン伝導性を有する中心部と、この中心部の外周に設けられた外周部とからなり、前記中心部の面積は前記正極および負極のガス拡散電極のいずれの面積よりも小さく、前記中心部は前記正極および負極のガス拡散電極の外周より内側に位置することを特徴とする。

【0021】本発明において、固体高分子膜は水素イオン伝導性を有する固体高分子を含有し、水素イオン伝導機能、電子伝導絶縁機能および反応ガス分離機能を併せ持つ。また、この固体高分子膜は中心部と外周部とから構成され、中心部の面積は、正極および負極のガス拡散電極のいずれの面積よりも小さく、中心部は双方のガス拡散電極により被覆されるため露出することがない。従って、中心部において温度および湿度履歴による伸縮を抑制できる。

【0022】また、電極間での水素イオン伝導を担い、水に膨潤することを機能上要求される中心部は、ガス拡散電極により被覆されるため、ガス拡散電極端部およびガスシールガスケット部に存在することはない。このため本発明によれば、強度上問題のある部分が応力を受ける部位に使用されることがない。

【0023】さらに、本発明において、固体高分子電解質型燃料電池に適用する電極接合体は、ガスによるせん断応力を受けるガスパッキン部および電極熱圧着時における歪みに加えて、温度および湿度変化による膨張および収縮による疲労、またはガス拡散電極によるせん断が加わるガス拡散電極端部などの各部分に、材料特性を考慮した材料を適用することにより、固体高分子膜の破断を防止して、固体高分子型燃料電池の長寿命化を図ることができる。なお、材料特性は後述するように、機械的強度が高くかつ水分吸収による寸法変化および強度変化がなく、また強度変化が小さいなどを考慮すると良い。なお、固体高分子電解質に別の物質を加えて補強した材料を用いるなどしても良い。

【0024】請求項2記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池において、中心部は水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質のみからなることを特徴とする。

【0025】本発明においては、中心部の水素イオン伝導性を有する部分には、スルホン酸基を持つポリスチレン系、スルホン酸基を持つポリエーテルケトン系、スルホン酸基を持つポリエーテルサルホン系およびパーフルオロカーボンスルホン酸重合体などの陽イオン交換機能を有する高分子固体電解質を用いると良い。

【0026】また、これらの物質は平面方向に連続構造を形成している必要があり、望ましくは厚み方向についても連続構造を有することが望ましい。このような構造の例としては、織布、不織布、抄紙、延伸多孔膜および多孔質体が挙げられる。また、高分子電解質中に別の物質の短繊維を分散させても同様の効果を得ることができる。

【0027】請求項3記載の発明は、請求項2記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は水素イオン伝導性を有さない物質からなることを特徴とする。

【0028】本発明において、外周部は、水素イオン伝導性が要求されないため、固体高分子を含有する必要がなく、水素イオン伝導性がない物質で構成してもよい。

【0029】請求項4記載の発明は、請求項2記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質と水素イオン伝導性を有さない物質とからなることを特徴とする。

【0030】本発明においては、外周部に固体高分子電解質を含有させることが可能であるが、強度の向上および寸法安定性を確保するために、他の物質を混入させる必要がある。

【0031】請求項5記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池において、中心部は水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質と水素イオン伝導性を有さない物質とからなることを特徴とする。

【0032】固体高分子電解質を含有する中心部は、固体高分子電解質のみにより形成してもよく、また、強度の向上および寸法安定性を確保するために、他の物質を混入させても良い。混入する他の物質は、燃料電池の運転温度において、水、水蒸気および固体高分子電解質に対して化学的に安定で、水に対して溶解せず、また水を吸収せず、固体高分子電解質に対して親和性があり、その表面と接触した水のpHが7以下である必要がある。また、混入する物質の融点は燃料電池の運転温度以上で電子伝導絶縁性を有し、また金属陽イオンを含有していない必要がある。さらに、この物質は、酸化剤ガス、燃料ガスおよび活性酸素に安定で、そのガラス転移点は燃料電池の運転温度以上であり、かつ親水性であることが好ましい。

【0033】このような物質としては、フッ素系高分子、炭化水素系高分子、シリコンおよび無機材料などが挙げられる。

【0034】フッ素系高分子の例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などが挙げられる。次に、炭化水素系高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリ塩化ビニル等のビニル結合により合成されるものや、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリエステル類、ポリスルホン類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリベンゾイミダゾール類およびセルロース類などが挙げられる。また、シリコンの例としては、シリコンゴムおよびケイ素樹脂など、また、無機材料としては二酸化ケイ素などが挙げられる。

【0035】請求項6記載の発明は、請求項5記載の固

体高分子電解質型燃料電池において、外周部は水素イオン伝導性を有さない物質からなることを特徴とする。

【0036】本発明において、外周部を水素イオン伝導性を有さない物質のみで構成する場合、これらの物質は前述したように、燃料電池の運転温度において水、水蒸気および固体高分子電解質に対して化学的に安定でかつ水に対して溶解せず、また水を吸収せず、固体高分子電解質に対して親和性があり、その表面と接触した水のpHが7以下である必要がある。これは、高分子電解質との親和性に欠けると、固体高分子電解質を構成要素とする中心部との間の接合が不良となり、反応ガスが正極と負極との間でリークする懸念が生じるためである。また、水素イオン伝導性を有しない物質のみで外周部を構成する場合、その物質の融点は燃料電池の運転温度以上で、電子伝導絶縁性があり、金属陽イオンを含有していない必要がある。また、酸化剤ガス、燃料ガスおよび活性酸素に安定で、そのガラス転移点は燃料電池の運転温度以上であることが好ましい。なお、外周部を構成する物質は親水性である必要はなく、吸水が望ましくないため、むしろ疎水性であることが望ましい。

【0037】これらの要求を満たす物質としては、フッ素系高分子、炭化水素系高分子、シリコン、および無機材料などが挙げられる。具体的には、請求項5記載の発明において示した物質と同じである。

【0038】請求項7記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部は、水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質と水素イオン伝導性を有さない物質とからなり、前記外周部における水素イオン伝導性を有さない物質の単位体積当りの重量が、前記中心部における単位体積当りの重量よりも大きいことを特徴とする。

【0039】本発明において、外周部が固体高分子電解質を含有する場合には、機械的強度および寸法安定の確保が必須となるため、別の物質を混入させることが必要となる。混入する他の材質の性状および混入の形状は、中心部と同じであるが、混入の割合は中心部より高めとして、強度と寸法安定性を確保することが必要となる。このため、外周部に水素イオン伝導性がある場合でも、中心部に比較するとその伝導性は低い。

【0040】また、外周部の固体高分子電解質と中心部の固体高分子電解質とを同一にすることで、製造上の簡易性と中心部との境界の品質を確保し易くできる。

【0041】さらに、中心部が水素イオン伝導性を有しない物質を含む場合には、外周部の水素イオン伝導性を有さない物質と、固体高分子電解質を除去した状態为一体となっていることが、製造上の簡易性から望ましい。

【0042】請求項8記載の発明は、請求項2または4に記載の固体高分子電解質型燃料電池において、中心部が、固体高分子膜の厚み方向において、電子に対する直流抵抗が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とす

る。

【0043】本発明において、中心部は、ガス拡散電極間の水素イオン伝導を担い、またガス拡散電極間の電子絶縁機能、さらにガス分離性が要求される。水素イオン伝導の面では厚みは薄い方が良いが、電子絶縁機能の点から考慮すると、その厚みに下限が存在する。この下限の厚みを含めた物性として記述すると、電子に対する直流抵抗は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが望ましい。 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満であると、単位セル当りの中心部を通じての漏れ電流が $0.01 \text{ mA/cm}^2$ のオーダーより大きくなり、単位セルの電圧に影響を与える恐れが生じるためである。

【0044】請求項9記載の発明は、請求項3、4、6または7のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池において、外周部が電子伝導に対して不良導体であり、固体高分子膜の厚み方向において、電子に対する直流抵抗が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする。

【0045】本発明においても、請求項8記載の発明と同様に、外周部は、ガス拡散電極間および両極セパレータ間の電子絶縁機能を担い、ガス分離性が要求される。このため、電子に対する直流抵抗は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが必要である。

【0046】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の実施形態を図1～図11を用いて説明する。

【0047】本実施形態においては、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成単位である単セルを作製して試験を行った。

【0048】単セルは、電極接合体と、この電極接合体の外周に配置されたガスカートおよびセパレータとから構成される。電極接合体は、水素イオン伝導性を持つ固体高分子を含有する固体高分子膜と、この固体高分子膜の側面に配置された正極および負極のガス拡散電極とから構成される。

【0049】そして、電極接合体を備える単セルは、以下に述べる実施例1～実施例4および比較例に示す手順により作製される。

【0050】実施例1（図1、図2）

本実施例においては、固体高分子膜の構成を改良して単セルAを作製した。

【0051】織度150デニールのPTFE糸（PTFE：ポリテトラフルオロエチレン）による10cm角の平織布の中央付近に、一方の繊維方向と平行にチャコールでケガキ線を描いた。次に、このケガキ線に沿い、ケガキ線と直交する繊維を4mmずつ、切断部間の間隔を0.5mmとして鎖線状に切断し、切断部数が9になるまで継続した。次に、切断部終端から約3mm離れた点を起点にケガキ線に対して垂直に第二のケガキ線をチャコールで描いた。次に第二のケガキ線に沿い、ケガキ線

と直交する繊維を4 mm長さずつ、切断部間の間隔を0.5 mmとして鎖線状に切断し、切断部数が9になるまで継続した。切断されたPTFE糸を引抜き、4 mm角のPTFE糸が除去された領域を9×9形成した。このようにして得られた平織布10の構成を図1に示す。

【0052】図1に示すように、この平織布10は、中心部11とこの中心部11の外周に設けられた外周部12とから構成され、この中心部11は、4 cm×4 cmの寸法の平織布透かし部を形成している。

【0053】この平織布10全体に、5 wt %パーフルオロカーボンスルホン酸溶液 (Nafion: アイドリッチ社製) を含浸させた。そして、含浸後の平織布10を減圧乾燥させて、水素イオン伝導性を有する固体高分子膜を形成した。この固体高分子膜の外周部の直流抵抗を測定したところ、直径1 cmの円につき10 MΩの直流抵抗を示し、単位面積当たり0.8 MΩ・cm<sup>2</sup>であった。

【0054】成形された固体高分子膜の両側面を、5 cm×5 cmの大きさの正極のガス拡散電極および負極のガス拡散電極で挟持した後、温度150℃および面圧10 kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを行い、図2に示す電極接合体13を得た。

【0055】図2に示すように、電極接合体13を断面からみると、固体高分子膜14の両側面に正極のガス拡散電極15および負極のガス拡散電極16が配置される。

【0056】さらに、この電極接合体13の外周にガスケットおよびセパレータを配置し、組み合わせることで単セルAを作製した。なお、単セルAの締め付け圧は4 kgf/cm<sup>2</sup>とした。

#### 【0057】実施例2 (図3、図4)

本実施例においては、固体高分子膜として圧着接合体を適用した単セルBを作製した。

【0058】本実施例においては、中心部として、水素イオン伝導性を有する固体高分子膜材料 (NAFION 117; DuPont社 商品名) を用い、外周部として、PTFEフィルム (DuPont社製 厚み25 μ) を用いた。そして、この固体高分子膜材料およびPTFEフィルムを、温度150℃および面圧10 kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを用いた熱圧着操作を行い、一体化して図3に示す圧着接合体を得た。

【0059】図3に示すように、圧着接合体17を断面からみると、中心部に、4.4 cm×4.4 cmの大きさの固体高分子膜材料からなるNafion部分18が中央に配置され、このNafion部分18の両側面に、外周部として、中心部位置に4 cm×4 cmの開口部19を有するPTFEフィルム20が配置される。

【0060】この圧着接合体17の外周部の直流抵抗を測定したところ、直径1 cmの円につき1 GΩ以上の直流抵抗を示した。

【0061】成形された圧着接合体17を、5×5 cm

の大きさの正極のガス拡散電極および負極のガス拡散電極でNafion部分18が被覆されるように挟持し、温度150℃、面圧10 kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを行い、図4に示す電極接合体を得た。

【0062】図4に示すように、電極接合体21を断面からみると、固体高分子膜である圧着接合体17の両側面に正極のガス拡散電極22および負極のガス拡散電極23が配置される。

【0063】さらに、この電極接合体21の外周にガスケットおよびセパレータを配置し、組み合わせることで単セルBを作製した。なお、単セルBの締め付け圧は4 kgf/cm<sup>2</sup>とした。

#### 【0064】実施例3 (図5、図6)

本実施例においては、単セルCを作製した。

【0065】本実施例においては、PTFEフィルム (DuPont社製 厚み25 μ) の中央部に3 mm間隔で直径3 mmの孔を7行×7列で打ち抜いた。これを図5に示す。

【0066】図5に示すように、PTFEフィルム24の中央部には、49個の孔25が配置されている。

【0067】このPTFEフィルム24に、5 wt %パーフルオロカーボンスルホン酸溶液 (Nafion: アイドリッチ社製) を含浸させた後、減圧乾燥を行い水素イオン伝導性を有する固体高分子膜を形成した。この固体高分子膜の外周部の直流抵抗を測定したところ、直径1 cmの円につき1 GΩ以上あり、単位面積当たり0.8 GΩ・cm<sup>2</sup>以上であった。

【0068】この固体高分子膜を5 cm×5 cmの大きさの正極のガス拡散電極および負極のガス拡散電極で、Nafionが含浸された孔が全て被覆されるように挟持し、温度150℃、面圧10 kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスをういた熱圧着操作を行い、図6に示す電極接合体26を得た。

【0069】図6に示すように、電極接合体26を断面からみると、固体高分子膜27の両側面に正極のガス拡散電極28および負極のガス拡散電極29が配置される。そして、固体高分子膜27のNafionが含浸された孔部30がガス拡散電極28、29により被覆される。

【0070】この電極接合体26を、ガスケットおよびセパレータと組み合わせることで単セルCを作製した。なお、単セルCの締め付け圧は4 kgf/cm<sup>2</sup>とした。

#### 【0071】実施例4 (図7～図9)

本実施例においては、単セルDを作製した。

【0072】織度150デニールのPTFE糸による10 cm角の平織布の中央を4 cm×4 cmの寸法で切り抜き、更に残余周辺部分の縦糸および横糸を4 mmに亘って引き抜いた後、0.5 mm残す操作を繰り返して除去し、周辺部に平織布透かし部を形成した。これを図7に示す。

【0073】図7に示すように、平織布31の外周部に



透かし部32が形成される。

【0074】次に、水素イオン伝導性を有する固体高分子膜(NAFION 117; DuPont社商品名)の両側面に図7に示した2枚の平織布31を挟持し、温度150℃、面圧10kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを用いた熱圧着操作を行った。そして、一体化を行い、図8に示す圧着接合体34を得た。

【0075】図8に示すように、圧着接合体34は、固体高分子膜33と、この固体高分子膜33の両側面に挟持された外周部に透かし部32を有する平織布31とから構成される。

【0076】この一体化後の平織布31の外周部の直流抵抗を測定したところ、直径1cmの円につき10MΩであり、単位面積当たり0.8MΩ・cm<sup>2</sup>であった。

【0077】この圧着接合体34を5cm×5cmの大きさの正極のガス拡散電極および負極のガス拡散電極により、Nafion部分が被覆されるように挟持し、温度150℃、面圧10kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを用いた熱圧着操作を行い、図9に示す電極接合体37を得た。

【0078】図9に示すように、電極接合体37を断面からみると、圧着接合体34の両側面に正極のガス拡散電極35および負極のガス拡散電極36が配置されており、これらのガス拡散電極35、36により圧着接合体34のNafion部分38が被覆される。

【0079】この電極接合体37をガスケットおよびセパレータと組み合わせて単セルDを作製した。なお、単セルDの締め付け圧は4kgf/cm<sup>2</sup>とした。

#### 【0080】比較例

本比較例においては、単セルEを作製した。

【0081】中心部として、水素イオン伝導性を有する固体高分子膜NAFION 117(DuPont社)を用い、外周部として、中心部に5×5cmの開口部を有するPTFEフィルム(DuPont社製 厚み25μ)を用いた。

【0082】固体高分子膜NAFION 117は中央に配置され、この固体高分子膜NAFION 117の両側面に、PTFEフィルムを配置し、温度150℃、面圧10kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを行い、一体化した固体高分子膜を得た。

【0083】この固体高分子膜の外周部の直流抵抗を測定したところ、直径1cmの円につき1GΩ以上の直流抵抗を示した。

【0084】成形された固体高分子膜を5×5cmの正極のガス拡散電極および負極のガス拡散電極で挟持し、温度150℃、面圧10kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスを行い、電極接合体を得た。そして、この電極接合体を適用した単セルEを作製した。

【0085】このようにして実施例1～実施例4および比較例により示した方法により得られた単セルA～単セルEについて、四重極質量分析器を用いてクロスリーク

測定を行い、クロスリーク量比(ノ発電前リーク量)を求めた。

【0086】次に、単セルA～単セルEについて、1000時間運転した後停止して同様にクロスリーク測定を行い、更に2000時間運転した後同様にクロスリーク測定を行った。この結果を図10に示す。なお、図10の横軸には測定時間(h)、縦軸にはクロスリーク量比(ノ発電前リーク量)を示す。

【0087】図10に示すように、実施例1～実施例4の単セルA～単セルDは、0時間および2000時間でのクロスリーク量比は一定の値を示しており、変化は見られなかった。一方、比較例の単セルEでは、1000時間を経過するとクロスリーク量比が増加した。

【0088】そこで、クロスリーク量比の差の原因を調査するために、分解調査を行った。

【0089】この結果、比較例の単セルEでは、ガス拡散電極と固体高分子膜との境界に亀裂が生じており、この亀裂のためにクロスリーク量比が増大したと思われる。また、亀裂が生じた原因としては、ガス拡散電極のせん断応力によるものと考えられる。

【0090】また、単セルA～単セルDではクロスリーク量比が経時変化しなかったが、これは、ガス拡散電極よりもイオン伝導性膜の反応部としての固体高分子膜の中心部を小さくし、電池締め付け部を外周部としてのPTFEフィルムなどを用いることにより、固体高分子膜への応力を緩和することができるためである。

【0091】従って、本実施形態によれば、固体高分子膜が中心部と外周部とから構成され、このイオン伝導性膜の反応部としての中心部がガス拡散電極により被覆されるため、中心部の温度および湿度履歴による伸縮などによる劣化を抑制できるとともに、強度上問題のある部分が応力を受ける部位に使用されることがない。このため、このような構成を有する電極接合体を固体高分子電解質型燃料電池に適用することで、反応ガス分離機能の喪失を予防して安定した運転を行うことができる。

#### 【0092】その他の実施形態(図11)

本実施形態においては、実施例2で形成した単セルBを5組垂直に積層して電池を作製した。この電池の断面を図11に示す。

【0093】図11に示すように、電池39は、単セルBが5組垂直に積層されて構成される。単セルBは、固体高分子膜である圧着接合体17の両側面に正極のガス拡散電極22および負極のガス拡散電極23が配置され、この電極接合体21の外周には、セパレータ40が配置される。そして、圧着接合体17の両端部はガスケット41により固定される。なお、この電池の締め付け圧は4kgf/cm<sup>2</sup>とした。

【0094】この電池39について四重極質量分析器を用いてクロスリーク測定を行った。次に、電池を1000時間運転した後停止して同様にクロスリーク測定を行

い、更に2000時間運転した後同様にクロスリーク測定を行った。

【0095】この結果、運転前、1000時間運転後、2000時間運転後においてクロスリーク量比に変化は見られなかった。

【0096】従って、本実施形態のように、複数の単セルを積層して電池とした場合においても、単セルと同様に安定した運転を行うことができる。

【0097】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電極接合体のせん断応力への耐久性を向上させ、また運転時の熱および湿度履歴による劣化を防止して破断を防止でき、反応ガス分離機能が維持され、安定した運転を行える固体高分子電解質型燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態における実施例1を説明する図で、固体高分子膜の形成過程における平織布を示す上面図。

【図2】本発明の実施形態における実施例1を説明する図で、電極接合体の構成を示す断面図。

【図3】本発明の実施形態における実施例2を説明する図で、圧着接合体の構成を示す断面図。

【図4】本発明の実施形態における実施例2を説明する図で、電極接合体の構成を示す断面図。

【図5】本発明の実施形態における実施例3を説明する図で、孔を配したPTFEフィルムの構成を示す上面図。

【図6】本発明の実施形態における実施例3を説明する図で、電極接合体の構成を示す断面図。

【図7】本発明の実施形態における実施例4を説明する図で、固体高分子膜の形成過程における平織布を示す上面図。

【図8】本発明の実施形態における実施例4を説明する図で、圧着接合体の構成を示す断面図。

【図9】本発明の実施形態における実施例4を説明する図で、電極接合体の構成を示す断面図。

【図10】本発明の実施形態における、単セルAから単

セルEまでのクロスリーク量比の経時変化を示す図。

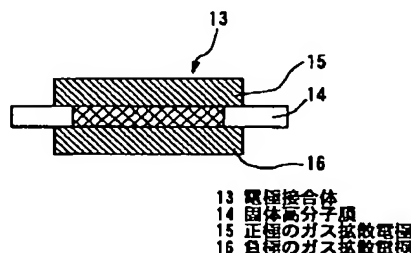
【図11】本発明のその他の実施形態における、電池の構成を示す断面図。

【図12】従来における、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成単位である単セルを示す断面図。

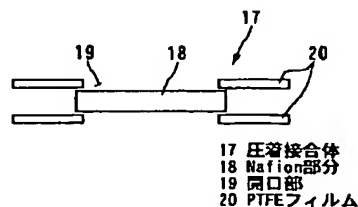
【符号の説明】

- 10 平織布
- 11 中心部
- 12 外周部
- 13 電極接合体
- 14 固体高分子膜
- 15 正極のガス拡散電極
- 16 負極のガス拡散電極
- 17 圧着接合体
- 18 Nafion部分
- 19 開口部
- 20 PTFEフィルム
- 21 電極接合体
- 22 正極のガス拡散電極
- 23 負極のガス拡散電極
- 24 PTFEフィルム
- 25 孔
- 26 電極接合体
- 27 固体高分子膜
- 28 正極のガス拡散電極
- 29 負極のガス拡散電極
- 30 Nafionが含浸された孔部
- 31 平織布
- 32 透かし部
- 33 固体高分子膜
- 34 圧着接合体
- 35 正極のガス拡散電極
- 36 負極のガス拡散電極
- 37 電極接合体
- 38 Nafion部分
- 39 電池
- 40 セパレータ
- 41 ガスケット

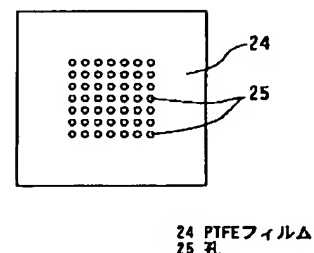
【図2】



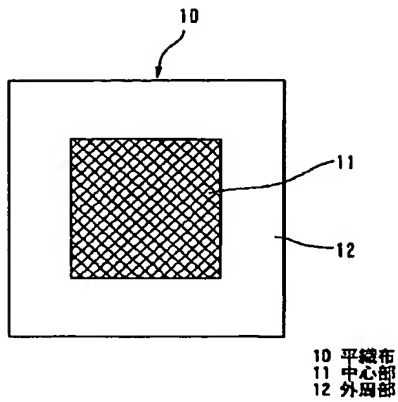
【図3】



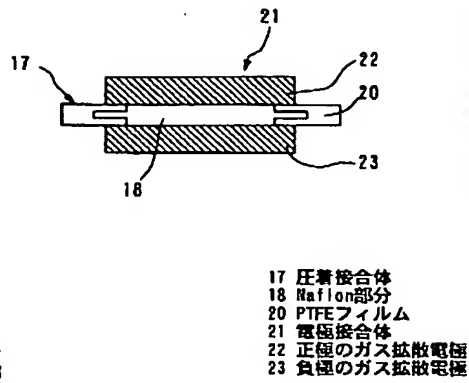
【図5】



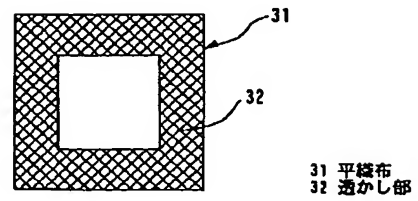
【図1】



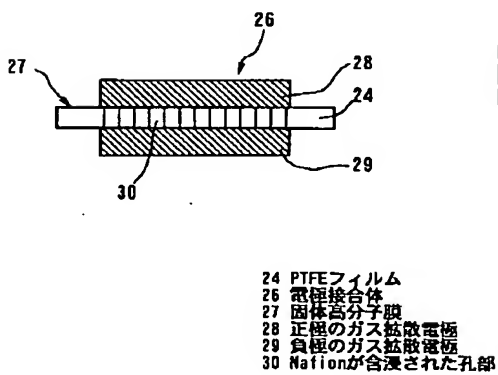
【図4】



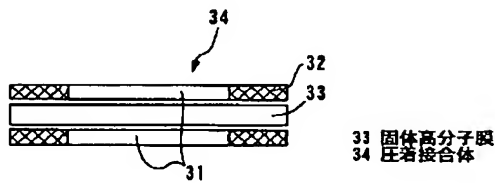
【図7】



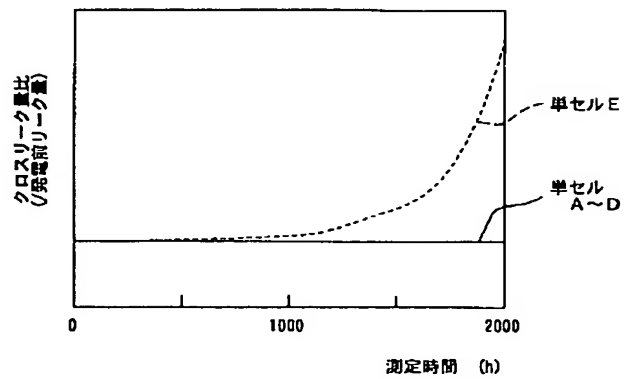
【図6】



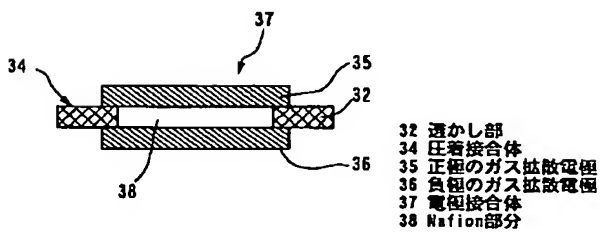
【図8】



【図10】

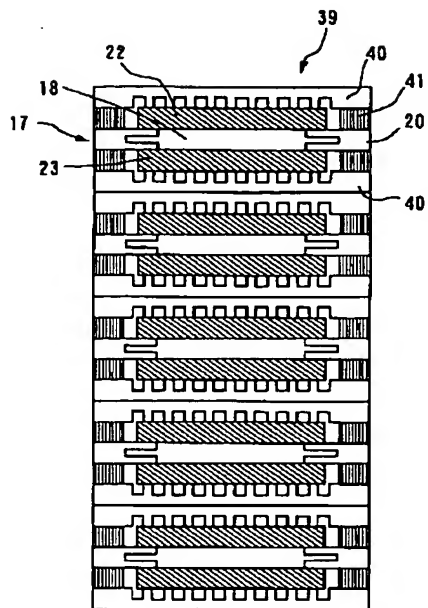


【図9】



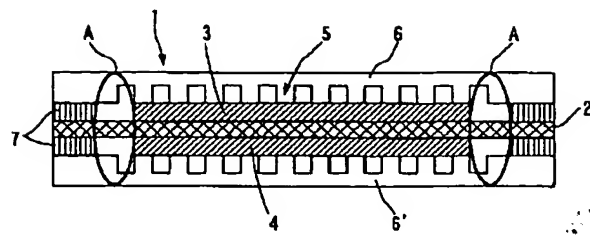


【図11】



- 17 圧着接合体
- 18 Nafion部分
- 20 PTFEフィルム
- 22 正極のガス拡散電極
- 23 負極のガス拡散電極
- 39 電池
- 40 セパレータ
- 41 ガasket

【図12】



- 1 単セル
- 2 固体高分子膜
- 3 正極のガス拡散電極
- 4 負極のガス拡散電極
- 5 電極接合体
- 6 セパレータ
- 6' セパレータ
- 7 ガasket